

CARBONATACIÓN DE MORTEROS CON GRANDES CANTIDADES DE ADICIONES PUZOLÁNICAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES



Carmen Muñoz Lorente
Directora: Maria Asunción Bautista Arija

Junio 2016

ÍNDICE

ÍNDICE	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	5
GLOSARIO	6
CAPÍTULO I: RESUMEN	8
CAPTULO II: INTRODUCCIÓN	10
2.1 Componentes del mortero	10
2.2 Aspectos medioambientales	15
2.3 Cenizas volantes (CV) y su efecto en el mortero	16
2.3.1 Propiedades mecánicas	17
2.3.2 Porosidad	18
2.3.3 Carbonatación y descenso del pH	18
CAPÍTULO III: RESULTADOS PREVIOS	19
3.1 Profundidad de carbonatación	20
3.2 Coeficiente de difusión	23
3.3 Cantidad de portlandita y carbonatos en CEM I	24
3.4 Densidad y porosidad	24
CAPÍTULO IV: OBJETIVOS	26
CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
5.1 Materiales empleados y condiciones de exposición	27
5.2 Ensayos realizados	28
5.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	28
5.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	30



5.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y ANÁLISIS		32
6.1	Resultados: Análisis termogravimétrico	32
6.1.1	Evolución de la cantidad de portlandita	34
6.1.2	Evolución de la cantidad de carbonato de calcio	36
6.1.3	Evolución de la cantidad de los geles C-S-H	38
6.2	Resultados: Difracción de rayos X	40
6.3	Resultados: Análisis microestructural mediante MEB	43
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES		47
CAPÍTULO VIII: LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS		48
CAPÍTULO IX: PRESUPUESTO		49
BIBLIOGRAFÍA		50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clinker portland	11
Figura 2: Diagrama de Pourbaix del hierro	12
Figura 3: Imagen de las CV en forma esférica y análisis por EDS	17
Figura 4: Profundidad de carbonatación de distintos morteros: a) CEM IV con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,5$; b) CEM IV con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,6$; c) CEM I con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,5$; d) CEM I con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,6$; e) CEM I con distinto contenido de CV20 y relación $a/c=0,6$	22
Figura 5: Variación del coeficiente de difusión y de la humedad relativa en Leganés durante el tiempo de exposición	23
Figura 6: Porcentaje en los morteros con CEM I (relación $a/c=0,6$) y distintos contenidos de CV de: a) Portlandita; b) CO_2 , en función del tiempo	24
Figura 7: Densidad por Arquímedes de los morteros con CEM IV y diferente contenido de CV140: a) relación $a/c=0,5$; b) relación $a/c=0,6$	25
Figura 8: Porosidad total de los morteros con CEM IV y diferente contenido de CV 140: a) relación $a/c=0,5$; b) relación $a/c=0,6$	25
Figura 9: Temperaturas y humedad relativa: Leganés Oct 2011- Oct 2015	28
Figura 10: Ejemplos de curvas termogravimétricas (A) y de su derivada (B) para CEM IV con 12 meses de exposición con 0 y 25 % de CV	29
Figura 11: Ejemplos de curvas termogravimétricas para CEM IV con 25% CV y diferentes tiempos de exposición en el centro	33
Figura 12: Ejemplos de derivadas de las curvas termogravimétricas (DTA) para CEM IV con 25% CV y diferentes tiempos de exposición en el centro	33



Figura 13: Moles P/100 g mortero para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie 35

Figura 14: Moles C/100g mortero para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie ____ 37

Figura 15: C-S-H (%) para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie _____ 38

Figura 16: Análisis de DRX para morteros con 0% CV _____ 41

Figura 17: Análisis de DRX de las CV _____ 41

Figura 18: Análisis de DRX para morteros con 25% CV _____ 42

Figura 19: Análisis de DRX para morteros con 50% CV _____ 42

Figura 20: Análisis de DRX para morteros con 50% CV y 12 meses de exposición en el centro y la superficie _____ 43

Figura 21: Micrografías de CEM IV con 0% CV y 0 meses de exposición _____ 44

Figura 22: Micrografías de CEM IV con 0% CV y 48 meses de exposición _____ 44

Figura 23: Micrografía de CEM IV con 50% CV y 0 meses de exposición _____ 45

Figura 24: Micrografía y análisis por EDS de una partícula de CV y su alrededor _____ 45

Figura 25: Micrografía de CEM IV con 50% CV y 48 meses de exposición _____ 46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Componentes del clinker portland y su porcentaje en peso	11
Tabla 2: Composiciones de los distintos tipos de cementos según la norma UNE-EN 197-1:2011	13
Tabla 3: Cantidad de gases de efecto invernadero emitidos en la fabricación del cemento y de CV	16
Tabla 4: Formulaciones de morteros estudiados	19
Tabla 5: Composición química (% en peso) obtenida por XRF de los componentes base de los morteros estudiados	20
Tabla 6: Profundidad de carbonatación de CEM IV con 0,25 y 50% CV140 en distintos meses revelada mediante disolución con fenolftaleína	21
Tabla 7: Compuestos y fichas ICDD utilizadas para el análisis de DRX	40
Tabla 8: Ensayos realizados, horas empleadas y costes de estas. Coste total del trabajo	49

GLOSARIO

- Compuestos y minerales usados en cementos

Abreviatura	Fórmula química	Nombre del compuesto
C	CaCO_3	Carbonato de calcio (Calcita)
C_2S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato bicálcico (Belita)
C_3A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico (Celita)
C_3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato tricálcico (Alita)
C_4AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato tetracálcico (Felita)
CaO	CaO	Óxido de calcio (Cal)
C-S-H	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ y $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	Silicatos cálcicos hidratados (Geles de sílice)
CV	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Cenizas volantes
Q	SiO_2	Cuarzo
M	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Silicato de alúmina (Mullita)
P	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio (Portlandita)
S	Ca_3SiO_5	Silicato de calcio

- Tipos de cementos

Abreviatura	Tipo de cemento
CEM I	Cemento Portland
CEM II	Cemento Portland con adiciones
CEM III	Cemento Portland con escoria de alto horno
CEM IV	Cemento Portland con elementos puzolánicos
CEM V	Cemento Portland compuesto



- Técnicas empleadas

Abreviatura	Técnica
ATG	Análisis termogravimétrico
DTA	Derivada de termoanálisis
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía diferencial de barrido
MEB	Microscopio electrónico de barrido

CAPÍTULO I: RESUMEN

El hormigón y el mortero son materiales clave para la construcción y edificación. Hoy en día, la búsqueda de nuevas formas de perfeccionamiento de estos materiales se centra en la sustitución parcial de algunos de sus elementos para la mejora de sus propiedades y/o reducción del impacto medioambiental y de los recursos materiales y económicos necesarios para su fabricación.

Un ejemplo de las nuevas tendencias en construcción es la sustitución de un porcentaje del cemento por adiciones de cenizas volantes (CV). Las CV son materiales de tipo puzolánico que se obtienen por precipitación electrostática o captación mecánica de los desechos gaseosos generados por los quemadores de centrales termoeléctricas alimentados por carbones pulverizados.

Debido a que el uso de CV disminuye la cantidad de cemento necesario para la fabricación del hormigón y el mortero, se reduce el coste debido a que son un elemento residual. Por otro lado, se produce un menor impacto medioambiental, ya que la producción de cemento emite una gran cantidad de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Al sustituir parcialmente el cemento usado en construcción por un residuo, el ahorro energético que se produce es considerable.

No obstante, la sustitución parcial del cemento por CV genera una mayor susceptibilidad a la carbonatación de los morteros debido a la reacción puzolánica que producen las CV. Esto puede ser perjudicial ya que produce un descenso en el pH del mortero favoreciendo la corrosión de las barras de acero al carbono contenidas en las estructuras de hormigón armado.

Este trabajo busca realizar un estudio de cómo avanza el proceso de carbonatación en morteros con distintas adiciones de CV. Para realizar dicho estudio se han realizado ensayos para determinar la evolución de la cantidad de componentes de interés en el proceso de carbonatación en morteros con distintos porcentajes de CV expuestos a la atmósfera de Leganés (Madrid) durante un periodo de 4 años. Los morteros estudiados han sido fabricados con cemento de tipo IV y se han utilizado partículas de CV en estado de recepción.

Se han realizado distintos tipos de ensayos para determinar la evolución del proceso de carbonatación de los morteros. En primer lugar se han realizado análisis termogravimétricos, a partir de los cuales se ha determinado las cantidades de



portlandita (responsable del alto pH del mortero), los geles C-S-H (responsables de las propiedades mecánicas) y el carbonato de calcio (cuya formación resulta del proceso de carbonatación de los dos elementos anteriores). Por otro lado, se han realizado análisis por difracción de rayos X que han permitido identificar las distintas fases presentes en los morteros y la evolución de las CV en estos. Finalmente, se ha realizado un estudio con el microscopio electrónico de barrido para observar las distintas microestructuras presentes en los morteros, acompañado de un análisis semicuantitativo mediante espectroscopía diferencial de barrido.

Los resultados obtenidos sugieren que la desaparición de la portlandita en los morteros con altas cantidades de CV expuestos a la atmósfera ocurre de manera muy rápida, llegando incluso a ser total en el interior de las probetas de morteros con un 50% de CV a los 12 meses de exposición natural.

CAPTULO II: INTRODUCCIÓN

El uso de materiales para edificación como el mortero comenzó en la época del antiguo Egipto. Entonces utilizaban yeso quemado para crear un polvo de cal que mezclaban con agua y áridos. Probando con distintas proporciones llegaban a crear una pasta con la que unir los materiales arcillosos utilizados en la construcción. Más adelante, los romanos utilizaban roca caliza quemada como material cementante. Con el paso del tiempo, fueron añadiendo aditivos que mejorasen sus propiedades mecánicas y de durabilidad.

En 1824, Joseph Aspdin patentó el cemento Portland. Esto supuso un gran avance en cuanto a las propiedades mecánicas del cemento debido al modo de fabricación de este. Para ello molía roca caliza junto con arcilla en suspensión y lo calcinaba a una temperatura inferior de la que era utilizada en aquella época. Esta mezcla ya calcinada era de nuevo molida hasta obtener el cemento en forma de polvo fino. [1]

Sin embargo, aunque el cemento era utilizado para realizar mortero y hormigón, el hormigón es utilizado como elemento estructural en la industria de la construcción, mientras que el mortero se emplea para el enlucido de suelos y techos y el agarre de ladrillos. Una de las grandes contribuciones para la posibilidad de edificar construcciones más complejas fueron las estructuras de hormigón armado. En estas se introduce en el interior del hormigón barras de acero corrugado. Esto es útil ya que el hormigón tiene muy buena resistencia a compresión, pero no a tracción, que es la que le otorgan estas barras de acero.

Hoy en día el hormigón y el mortero siguen siendo materiales indispensables en la industria de la construcción debido a su alta durabilidad que le confiere una larga vida en servicio. Por ello se trabaja para que estos tengan mejores propiedades, se reduzca su precio y sean más sostenibles.

2.1 Componentes del mortero

Para la fabricación del mortero se forma un aglomerante (cemento) y al que se le agregan áridos, agua y distintos aditivos.

La mezcla del cemento con el agua crea una pasta a la que se añaden los áridos y aditivos para su posterior fraguado y endurecimiento [2]. En función de la proporción de estos componentes seleccionados y del tipo de cemento o aditivos, las propiedades del

mortero serán distintas, por lo que se podrá optar entre diferentes tipos de mortero en función de la aplicación requerida.

El cemento se trata de uno de los principales componentes del mortero. Este es un conglomerante hidráulico formado principalmente por una mezcla de materiales calcáreos (caliza y marga) y arcillosos (arcilla y pizarra), ya que lo que se requiere es que estas materias primas aporten una los siguientes óxidos: cal (CaO), sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido férrico (Fe_2O_3) [3].

Para ello se muelen y mezclan los materiales calcáreos y arcillosos en determinadas proporciones y se llevan a unas temperaturas entre 1300°C y 1500°C . A estas temperaturas la mezcla se funde parcialmente y se forma una estructura nodular denominada clinker portland (Figura 1). Este se enfría y muele a un polvo muy fino añadiéndole entre un 3 y un 5% de yeso [1]. De esta manera obtenemos el cemento portland.



Figura 1: Clinker portland

El clinker está compuesto por una mezcla de alita, belita, celita y felita. En la Tabla 1 están representados estos compuestos con su denominación, fórmula química y porcentaje contenido en el total del cemento, siendo la suma de estos un total del 95% [3].

Tabla 1: Componentes del clinker portland y su porcentaje en peso

Nombre	Compuesto	Fórmula química	Denominación	Porcentaje
Alita	Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	45-60%
Belita	Silicato bicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15-30%
Celita	Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-10%
Felita	Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-15%

El endurecimiento del cemento ocurre mediante la hidratación de estos compuestos. La hidratación de los silicatos de calcio (alita y belita) produce origina los silicatos cálcicos hidratados (geles C-S-H). Estos son los encargados del endurecimiento y en gran medida de la resistencia mecánica del mortero. Por otro lado la hidratación de la alita y la belita produce portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) cuya presencia provoca un aumento del pH en el mortero [3]. La relevancia de la portlandita se debe a que en el uso de estructuras de hormigón armado, la alcalinidad que proporciona protege al acero del interior del hormigón de la corrosión, ya que a pH superiores a 12-13 el acero se encuentra en una zona de pasivación (Figura 2), por lo que no se corroe.

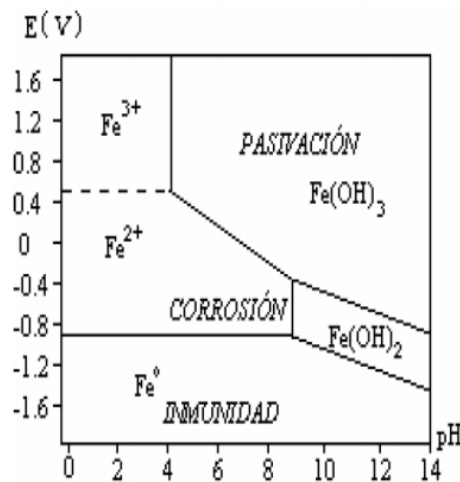


Figura 2: Diagrama de Pourbaix del hierro

Los cementos están constituidos por materiales diferentes con una composición homogénea que se obtiene mediante la mezcla y molienda de los componentes principales. Estos componentes se determinan en la norma UNE-EN 197-1:2011 [4] y son:

- Clinker de cemento portland
- Escoria granulada de alto horno: obtenida mediante la fusión del mineral de hierro en un alto horno (S)
- Humo de sílice (D)
- Materiales puzolánicos: materiales naturales de composición silíceo o sílico aluminosa. En ellos se distingue entre puzolana natural (P) o puzolana natural calcinada (Q)
- Cenizas volantes (CV): obtenidas por precipitación electrostática o mecánica de partículas provenientes de hornos alimentados con carbón pulverizado. Se diferencian entre silíceas(V) y calcáreas(W)
- Esquisto calcinado (T)
- Caliza (L y LL)

- Componentes minoritarios: derivados del proceso de fabricación del clinker.
- Aditivos

En función del contenido en estos aditivos se clasifican los cementos en cinco tipos según la norma UNE-EN 197-1:2011 como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2: Composiciones de los distintos tipos de cementos según la norma UNE-EN 197-1:2011 [3, 4]

Tipo de cemento	Denominación	Sub-tipo	Designación	Cont. clinker (%)	Cont. adiciones (%)	Cont. comp. menor (%)
CEM I	Cemento portland puro	-	CEM I	95-100	0	0-5
CEM II	Cemento portland con escoria de alto horno (S)	A	CEM II/A-S	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-S	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con humo de sílice (D)	A	CEM II/A-D	90-94	6-10	0-5
		B	CEM II/B-D	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con puzolana natural (P)	A	CEM II/A-P	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-P	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con puzolana natural calcinada (Q)	A	CEM II/A-Q	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-Q	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con ceniza volante silíceo (V)	A	CEM II/A-V	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-V	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con ceniza volante calcárea (W)	A	CEM II/A-W	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-W	65-79	21-35	0-5
	Cemento portland con esquistos calcinados (T)	A	CEM II/A-T	80-94	6-20	0-5
		B	CEM II/B-T	65-79	21-35	0-5
CEM III	Cemento con escoria de alto horno	A	CEM III/A	35-64	36-65	0-5
		B	CEM III/B	20-34	66-80	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico con D, P, Q, CV, W	A	CEM IV/A	65-89	11-35	0-5
		B	CEM IV/B	45-64	36-55	0-5
CEM V	Cemento compuesto con S, Resto (R): P, Q, CV	A	CEM V/A	40-64	18-30(S),18-30(R)	0-5
		B	CEM V/B	20-38	31-49(S),31-49(R)	0-5

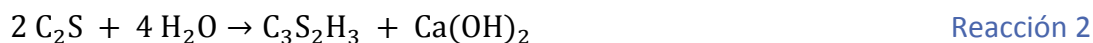
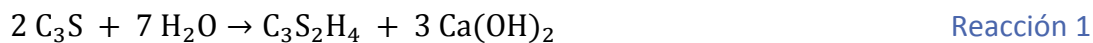
De esta manera se dividen los cementos en cinco categorías:

- CEM I: Cemento Portland.
- CEM II: Cemento Portland con adiciones: Escoria de alto horno, humo de sílice, puzolana, ceniza volante silíceo o calcárea, esquisto calcinado, caliza o mixto con todas las adiciones.
- CEM III: Cemento Portland con elevada adición de escoria de alto horno.
- CEM IV: Cemento Portland con elevada adición de elementos puzolánicos: humo de sílice, puzolana y ceniza volante silíceo o calcárea.
- CEM V: Cemento Portland compuesto: Contiene una mezcla de humo de sílice, puzolana y ceniza volante silíceo en grandes cantidades.

Este trabajo está centrado sobre el CEM IV, se trata de un cemento puzolánico que es fabricado integrando el clinker portland junto con cierta cantidad de material puzolánico (entre 10 y 55). Dentro de esta categoría existe una subdivisión, de tipo A con un contenido en materiales puzolánicos entre 11 y 35% y tipo B con una cantidad de estos materiales entre el 36 y 55%. El uso de este tipo de cemento supone una serie de ventajas [1]:

- Reduce el coste ya que los materiales puzolánicos utilizados son más baratos
- Mejora la permeabilidad
- Genera un reducido calor de hidratación.
- Mejora la distribución de tamaño de poro
- La resistencia al cabo de unos meses es superior a la de cemento portland

El agua es la encargada de desencadenar la reacción de hidratación del mortero o del hormigón. Como hemos comentado anteriormente los silicatos cálcicos (alita y belita) se combinan para dar lugar a los geles C-S-H y portlandita mediante las Reacciones 1 y 2.



Donde:

$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ y $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ son los geles de sílice.

La cantidad de agua añadida a la mezcla determina en gran medida las propiedades finales. Una proporción de agua/cemento baja nos proporciona morteros de mayor resistencia. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de agua se produce un aumento en la porosidad del mortero [3]. Según el artículo 27 de la Instrucción del Hormigón Estructural (EHE 08) el agua utilizada para el amasado y curado del hormigón no debe

contener elementos perjudiciales que afecten a las propiedades del hormigón o a la protección que proporciona frente a la corrosión a las armaduras de acero. Por ello deben ser aguas con un pH superior a 5, con bajo contenido en sulfatos y cloruros [5].

Los áridos son materiales granulares e inertes que deben tener una adecuada resistencia y durabilidad. Su procedencia puede ser de origen natural, como roca machacada, o de origen artificial, como las escorias procedentes de la industria siderúrgica. En función del tamaño de los áridos, según el artículo 28 del EHE 08 [5], estaremos hablando de hormigón si se trata de áridos gruesos o grava o de mortero, si estos son finos o arena. Los áridos suelen ocupar un volumen en torno al 80% del total del hormigón y contribuyen a la estabilidad volumétrica [3].

Los aditivos son compuestos orgánicos o inorgánicos que se pueden añadir previamente al amasado, durante este o incluso posteriormente en un amasado suplementario o en el hormigón endurecido. No se debe añadir una cantidad superior al 5% en peso del cemento. Los aditivos reaccionan químicamente con la hidratación del proceso, aumentando o disminuyendo la velocidad de reacción, sin embargo a su vez pueden modificar diferentes propiedades del mortero, alterando sus propiedades mecánicas o su durabilidad [3]. Los aditivos más comúnmente utilizados contenidos en la norma UNE-EN-934-2 son [6]:

- Reductores de agua: Plastificantes
- Reductores de agua de alta actividad: Superplastificantes
- Incluidores de aire
- Aceleradores o retardadores del fraguado
- Moduladores de la viscosidad

2.2 Aspectos medioambientales

La industria del cemento es responsable de parte de los problemas medioambientales. Se producen más de 10 mil millones de t cada año [7]. Durante el proceso de extracción de la roca caliza y el de fabricación del clinker portland se emiten una gran cantidad de productos perjudiciales para el medio ambiente. Además, la extracción de áridos naturales provoca erosión del suelo y destrucción de ecosistemas [8]. La producción de cemento es el proceso industrial que más recursos naturales consume y precisa de gran cantidad de energía (entre un 12 y un 15% del total de energía para uso industrial) debido a que la fabricación de cemento portland requiere de alrededor de 4 GJ por cada t de producto terminado [9]. Por otro lado, emite una gran cantidad de gases de efecto

invernadero debido a la extracción de caliza y fabricación del clinker a lo que se debe añadir que durante el transporte de los materiales, en total se emiten en torno a unas 1,8 Gt de gas CO₂ a la atmósfera [10] debido a este proceso, lo que equivale a un 7% de las emisiones mundiales de CO₂ [9].

Por ello, esta industria debe evolucionar hacia la mejora de la eco-eficiencia del proceso de fabricación del cemento. Para ello se exploran diferentes maneras de atajar este problema, como por ejemplo agregar un alto contenido de cenizas volantes (CV) a la mezcla.

2.3 Cenizas volantes (CV) y su efecto en el mortero

Las CV son materiales de tipo puzolánico. Según el artículo 30 del EHE 08, son un desecho recogido por precipitación electrostática o captación mecánica del polvo que acompaña a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados [5]. Parte del cemento se sustituye por las CV, de esta manera además de reutilizar estos desechos estaremos produciendo menor cantidad de gases contaminantes. Las diferencias entre las cantidades de estos gases de efecto invernadero emitidas en la producción de cemento y de CV se encuentran en la Tabla 3 [8].

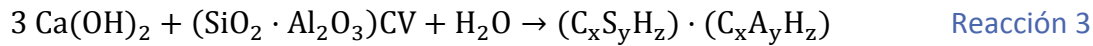
Tabla 3: Cantidad de gases de efecto invernadero emitidos en la fabricación del cemento y de CV

Material	kg-CO ₂ / kg(material)	kg-SO ₂ / kg(material)	kg-PO ₄ ³⁻ / kg(material)	kg-Etileno/ kg(material)
Cemento	$9,48 \times 10^{-1}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-3}$
CV	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$6,94 \times 10^{-5}$	$6,57 \times 10^{-5}$

Las cantidades de gases emitidos en el caso de las CV son más de 10 veces inferiores a las de cemento. Por ello, el uso de este componente como sustituto en un cierto porcentaje de la cantidad de cemento mejora la eficiencia ecológica y reduce el potencial de impacto medioambiental significativamente [11] a la hora de fabricar hormigón o mortero. Por otro lado, también reduce el coste de fabricación, ya que se debe producir menor cantidad de clinker portland.

Se trata de un material silíceo o silico-aluminoso que por sí solo no posee ningún valor cementante. Sin embargo, en el mortero, reacciona con la portlandita junto con el agua

para dar lugar a un compuesto que ofrece propiedades similares a las del cemento (Reacción 3).



Donde:

$\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ son los nuevos geles de sílice y $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$ son los nuevos geles de alúmina.

Alrededor del 90% están compuestas por sílice, alúmina óxido férrico o hematita y cal, el resto son constituyentes que se encuentran en un porcentaje que no suele sobrepasar el 1% [3]. La mayoría de los constituyentes de las CV son de tipo vítreo, pero también las componen cristales, como el cuarzo, hematita y magnetita.

Las partículas de CV son de forma esférica o esferoidal, que pueden ser huecas (cenosferas) o huecas con partículas en su interior (plerosferas). Además, pueden quedar partículas de carbón no quemadas, pero en una menor proporción [3].

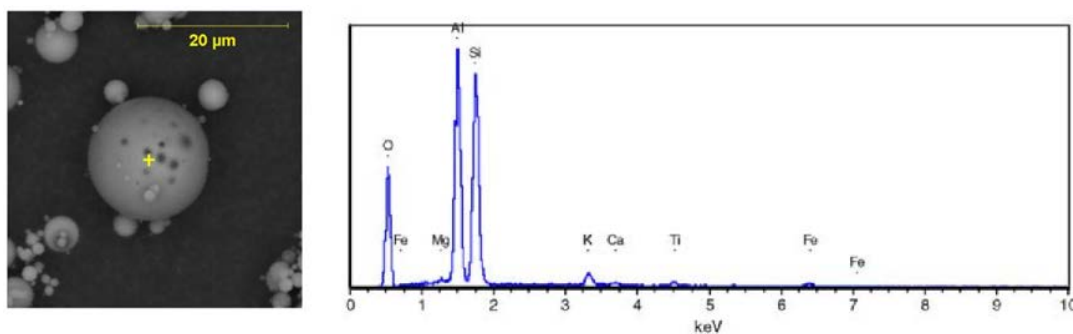


Figura 3: Imagen de las CV en forma esférica y análisis por EDS [12]

El SiO_2 y Al_2O_3 contenido son los que le proporcionan reactividad a las CV. Estos reaccionan con las portlandita formada mediante la reacción de hidratación y el agua dando así un sistema de silicatos y aluminatos de calcio hidratados (nuevos geles de sílice C-S-H y alúmina C-A-H) como aparece en la Reacción 3.[3]

Además de los beneficios económicos y ecológicos debidos al uso de CV en morteros, las CV pueden producir algunas mejoras en las propiedades de estos. Sin embargo, se debe tener en consideración, que los estudios que han sido llevados a cabo son con CV refinadas, en las que se han mejorado sus propiedades puzolánicas, ya sea reduciendo el contenido en Fe o seleccionando un tamaño de partícula más fino [9].

2.3.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas, como la resistencia a compresión, de los morteros pueden aumentar en aquellos que tienen una cantidad de CV baja (en torno al 10%) [13], sin



embargo conforme aumentamos la cantidad de CV, estas propiedades disminuyen considerablemente [11,14]. En las etapas iniciales de curado, las propiedades mecánicas de los morteros son muy bajas, debido a que la reacción de hidratación es más lenta [15]. Sin embargo, a un tiempo mayor, aunque siguen siendo inferiores a las de mortero sin adiciones, son suficientes para cumplir los criterios de aceptación mínimos [11].

2.3.2 Porosidad

La distribución del tamaño de poro de los morteros con adición de CV es substancialmente más fina que la de los morteros fabricados con cemento portland puro, aunque en un principio es más gruesa [15]. Debido a esto, disminuye la permeabilidad y difusividad de cloruros. De esta manera se reduce la susceptibilidad de las armaduras de acero de sufrir corrosión por cloruros [13,15]. Además las CV proporcionan resistencia al mortero del ataque químico de agentes que puedan descomponer o disolver el aglutinante [15]. Esto aumenta la durabilidad de las estructuras de hormigón armado protegiendo el refuerzo de acero.

2.3.3 Carbonatación y descenso del pH

Uno de los principales problemas de las CV es el aumento de la carbonatación. Debido a los hidróxidos de Na y K disueltos en la red de poros del mortero y a la portlandita producida en la reacción de hidratación (Reacciones 1 y 2), este tiene un pH entre 12 y 14, que protege al acero de las estructuras de hormigón armado de la corrosión. Sin embargo, debido a la permeabilidad del hormigón a través de sus poros, el CO₂ atmosférico puede penetrar y producir una reacción junto con la portlandita, en la que se produce calcita o carbonato de calcio (CaCO₃) (Reacción 4)[3].



Esto no tiene un efecto negativo en las propiedades de la pasta del hormigón, sin embargo reduce la reserva alcalina debido al consumo de portlandita (Reacción 3) que se traduce en una reducción del pH hasta un valor de 12-13. Esta caída puede tener un efecto perjudicial en las armaduras del hormigón, lo que conlleva que las armaduras de acero se corroan de manera uniforme ya que a esos pH la capa pasiva del acero es termodinámicamente inestable [3].

CAPÍTULO III: RESULTADOS PREVIOS

El trabajo de este TFG está realizado como una continuación de la tesis doctoral *“Comportamiento de armaduras de acero inoxidable en morteros con cenizas volantes”* de Evelyn Carol Paredes Cárdenas.

El objetivo de esta es realizar un estudio acerca del comportamiento frente a la corrosión de armaduras de aceros inoxidables en morteros con adición de CV para su posible uso con estructuras de hormigón armado. Para ello se analizó el comportamiento de morteros con CV a la intemperie en la atmosfera de Leganés (Madrid, España) durante un periodo de 48 meses [3].

Se analizaron muestras de distintos cementos (CEM I y CEM IV) con diferentes concentraciones de CV: en estado de recepción (CV140) y tamizadas (CV20), junto con distintas concentraciones de agua (Tabla 4) [3]. Este trabajo se centrará en las probetas de CEM IV con una relación a/c de 0,6 y unas concentraciones de CV140 del 0, 25 y 50%.

Tabla 4: Formulaciones de morteros estudiados [3]

Probetas		Componentes de los morteros				
Tipo	(% CV)	CEM IV	CEM I	CV140	CV20	Relación a/c
CEM IV y CV140	0	1	---	---	---	
	25	0,75	---	0,25	---	0,5
	50	0,5	---	0,5	---	
	0	1	---	---	---	
	25	0,75	---	0,25	---	0,6
	50	0,5	---	0,5	---	
CEM I y CV140	0	---	1	---	---	
	10	---	0,9	0,1	---	
	25	---	0,75	0,25	---	0,5
	50	---	0,5	0,5	---	
	0	---	1	---	---	
	10	---	0,9	0,1	---	
	25	---	0,75	0,25	---	0,6
	50	---	0,5	0,5	---	
CEM I y CV20	10	---	0,9	---	0,1	
	25	---	0,75	---	0,25	0,6
	50	---	0,5	---	0,5	

La composición química de los componentes con los que se fabricaron los morteros se realizó mediante un análisis por XRF. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 5.

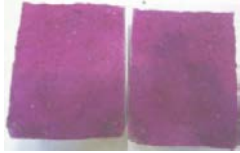
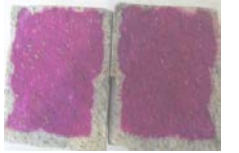
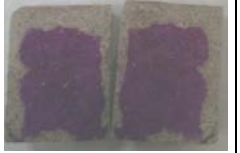
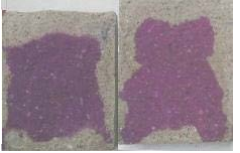



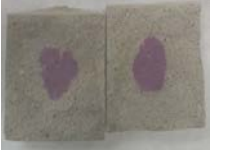

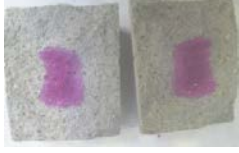


Tabla 5: Composición química (% en peso) obtenida por XRF de los componentes base de los morteros estudiados

Material	Principales componentes (% en peso)										LOI %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₃	Cl ⁻	Otros	
CV140	45,44	24,81	5,60	13,81	3,10	2,17	2,02	1,24	0,003	1,81	3,6
CV20	45,55	23,60	5,93	14,78	3,31	2,50	1,54	1,02	0,01	1,76	4,9
CEM I	17,00	4,76	2,29	64,08	1,19	4,07	1,41	4,52	0,004	0,68	4,0
CEM IV	21,39	6,12	5,32	50,46	1,11	5,09	4,19	4,20	0,02	2,10	5,4
Arena	98,10	0,85	0,13	<0,0015	0,11	0,57	<0,004	0,06	0,02	0,16	1,1

3.1 Profundidad de carbonatación

Para analizar la profundidad de carbonatación, se aplicó sobre la superficie rota de las probetas una disolución de fenolftaleína al 1% en peso utilizando como diluyente etanol. La fenolftaleína actúa como indicador ya que varía entre incoloro y rosa en función del pH, de tal forma que la zona rosa será la que tenga un pH mayor y no se encuentre carbonatada, y la incolora la carbonatada. Los perfiles de carbonatación obtenidos para el CEM IV con CV140 y una relación a/c de 0,6 se muestran en la Tabla 6 [3]. En estas se puede observar que la carbonatación avanza con mayor rapidez cuanto mayor es el porcentaje de CV.

Tabla 6: Profundidad de carbonatación de CEM IV con 0,25 y 50% CV140 en distintos meses revelada mediante disolución con fenolftaleína

Probeta	0 meses	18 meses	36 meses	48 meses
CEM IV 0% CV140 $a/c=0,6$				
CEM IV 25% CV140 $a/c=0,6$				
CEM IV 50% CV140 $a/c=0,6$				

A partir de estas imágenes, mediante un calibre se midió la profundidad media de carbonatación con todas las muestras Figura 4 [3]. En todos los casos la carbonatación avanza a lo largo del tiempo, el contenido en agua puede influir en el avance de la carbonatación ya que el mortero al contener mayor cantidad de agua resulta más poroso en un inicio, por lo que la difusión de CO_2 está favorecida y la carbonatación avanza con mayor rapidez. Al igual que en la Tabla 6, se observa que en todos los casos, la velocidad de carbonatación aumenta cuanto mayor es el contenido de CV, esto es debido a que la puzolana reacciona con la portlandita (Reacción 3) para formar nuevos compuestos cementantes que disminuyen la reserva alcalina del hormigón, por lo que desciende el pH de la disolución contenida en los poros. Por otro lado, en las muestras de CEM IV la velocidad de carbonatación también es mayor que en las de CEM I debido a que la reserva alcalina en el CEM IV es menor por la presencia de adiciones que contiene desde su fabricación [3].

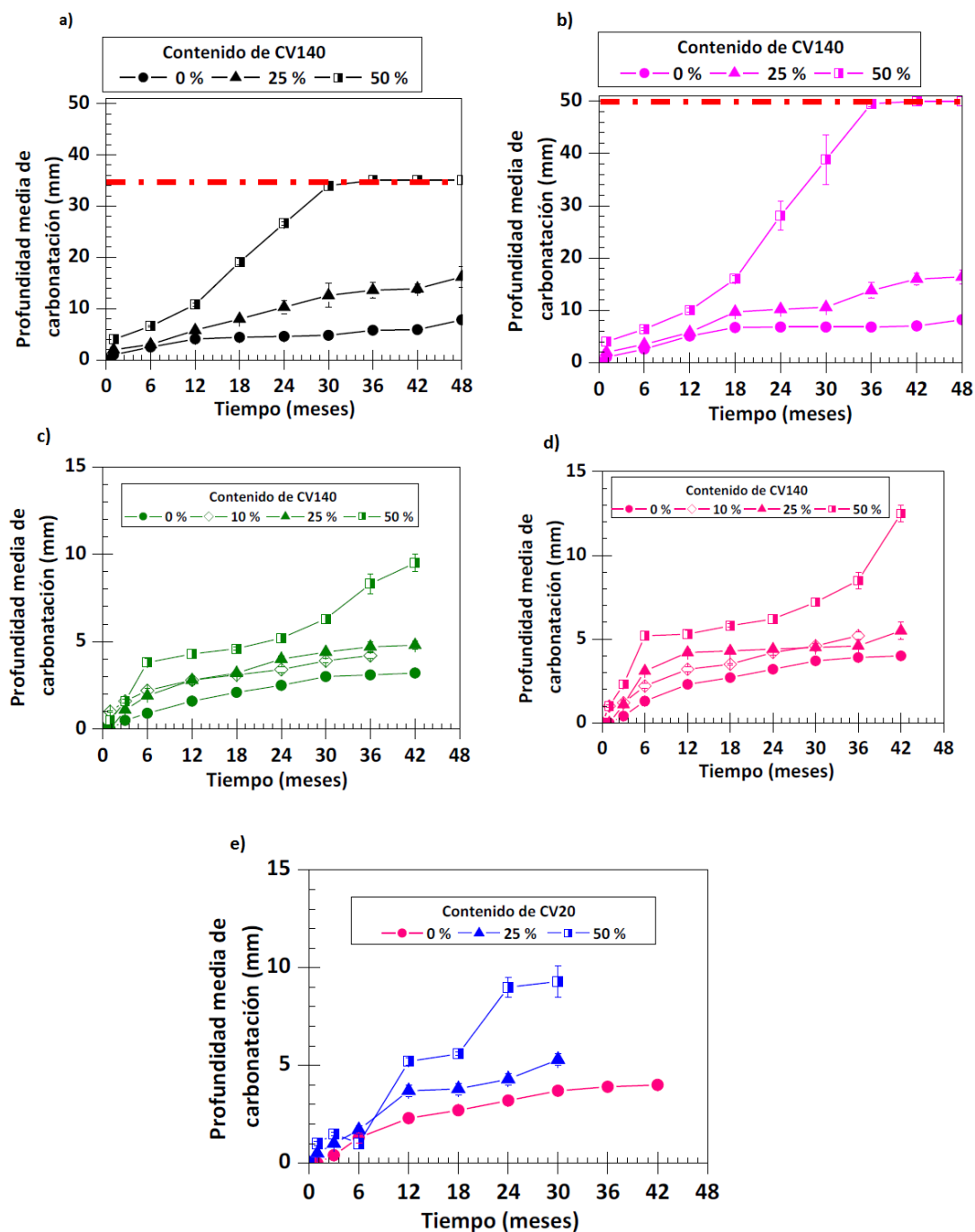


Figura 4: Profundidad de carbonatación de distintos morteros: a)CEM IV con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,5$; b) CEM IV con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,6$; c) CEM I con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,5$; d) CEM I con distinto contenido de CV140 y relación $a/c=0,6$; e) CEM I con distinto contenido de CV20 y relación $a/c=0,6$

3.2 Coeficiente de difusión

Como dato adicional a la profundidad de carbonatación se ha medido el coeficiente de difusión o “velocidad” de carbonatación. Para ello se ha aplicado un modelo sencillo derivado de la Ley de Fick (Ecuación 1) [3].

$$\text{Coef. de difusión} = x/\sqrt{t}$$

Ecuación 1

Donde: x = profundidad de carbonatación (mm)

t = tiempo de exposición (años)

En la Figura 5 se pueden observar la variación del coeficiente de difusión y la humedad relativa a lo largo del tiempo de exposición para el CEM IV. De esta manera se puede observar como en los periodos de invierno donde la humedad relativa es más alta el coeficiente de carbonatación es mayor que durante el verano. Esto es debido a que en los meses más fríos apenas hay precipitaciones y las temperaturas bajas aumentan la humedad relativa por lo que el descenso del pH ocurre con mayor rapidez que en las estaciones más calurosas. En el último año de exposición este hecho no se observa debido a que las muestras ya se encuentran completamente carbonatadas [9].

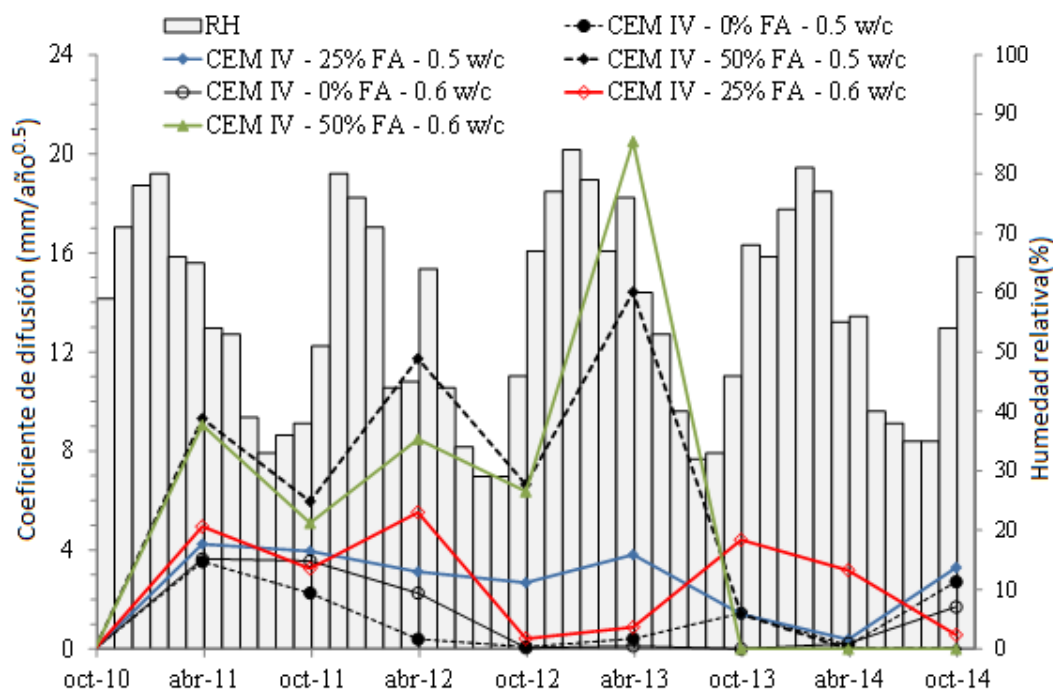


Figura 5: Variación del coeficiente de difusión y de la humedad relativa en Leganés durante el tiempo de exposición [16]

3.3 Cantidad de portlandita y carbonatos en CEM I

Para realizar el cálculo de la cantidad de portlandita perdida y relacionarla con la carbonatación se realizaron ensayos de análisis termogravimétrico (ATG) en las muestras de CEM I con distintas concentraciones de CV140 y CV20. Para realizar los ensayos se tomaron muestras de las zonas no carbonatadas del mortero.

De esta manera se cuantificaron los porcentajes por cada cien gramos de mortero de portlandita y de CO_2 liberado por el carbonato de calcio en las muestras (Reacción 4). Estos resultados se muestran en la Figura 6. Tal y como se había mencionado, cuanto mayor es el tiempo de exposición, la cantidad de portlandita disminuye aumentando la cantidad de carbonato de calcio que podemos observar como un aumento en la cantidad de CO_2 .

El procedimiento de cálculo de las cantidades de portlandita y carbonato de calcio a partir de la pérdida de masa de el H_2O y el CO_2 se encuentran detallado en el capítulo VI.

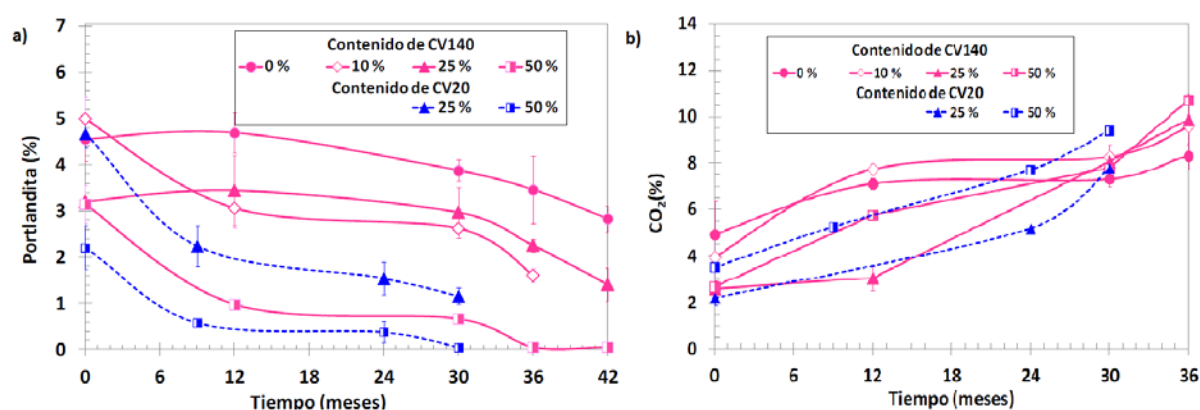


Figura 6: Porcentaje en los morteros con CEM I (relación a/c=0,6) y distintos contenidos de CV de: a) Portlandita; b) CO_2 , en función del tiempo

3.4 Densidad y porosidad

Se han realizado ensayos para determinar la evolución de la densidad por desplazamiento (Arquímedes) y un cálculo de la porosidad total a partir de la densidad de Arquímedes y la densidad de la muestra triturada.

En la Figura 7 se puede observar como la densidad se incrementa a medida que el periodo de exposición aumenta. Además la relación a/c influye en la densidad inicial, siendo la

relación de 0,5 la que mayor densidad tiene al comienzo. Por otro cuanto menor es el contenido en CV mayor es la densidad por Arquímedes.[3]

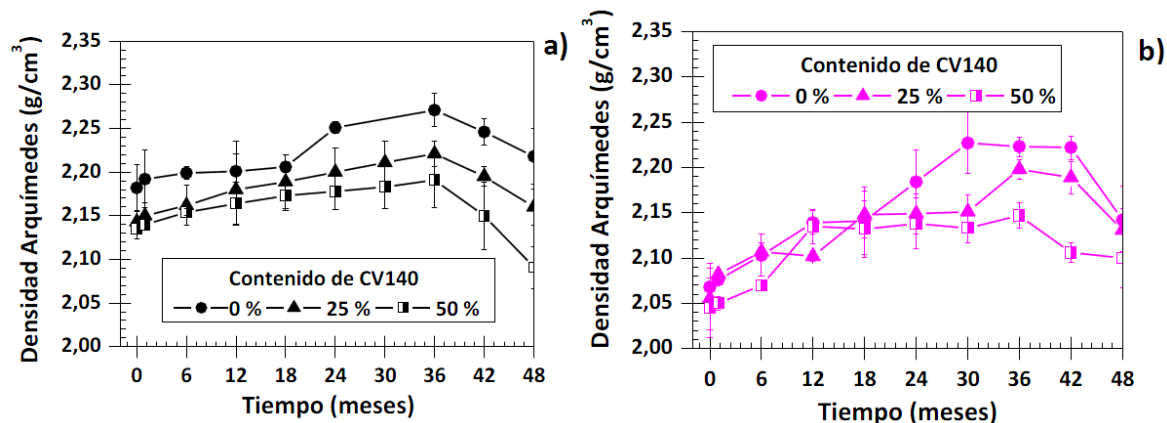


Figura 7: Densidad por Arquímedes de los morteros con CEM IV y diferente contenido de CV140: a) relación $a/c=0,5$; b) relación $a/c=0,6$ [3]

En la Figura 8 se muestra la evolución de la porosidad total de los morteros. Se puede observar como la densidad va disminuyendo paulatinamente hasta que se estabiliza. Según aumenta el contenido en CV la porosidad aumenta, al igual que también es mayor con una relación a/c mayor. Existe una relación inversa entre la porosidad y la densidad, a mayor densidad, menor porosidad. [3]

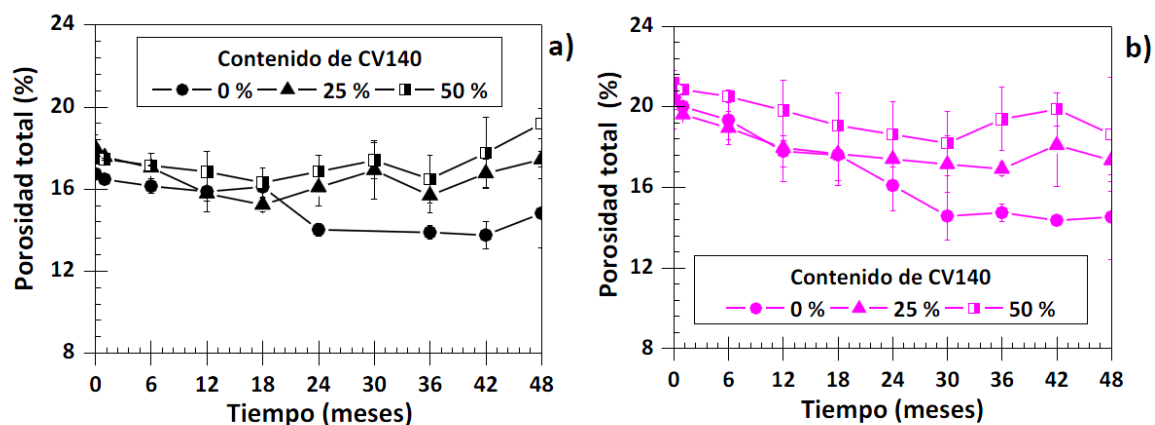


Figura 8: Porosidad total de los morteros con CEM IV y diferente contenido de CV 140: a) relación $a/c=0,5$; b) relación $a/c=0,6$ [3]

CAPÍTULO IV: OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio sobre la evolución de la carbonatación en morteros ecológicos con distintos contenidos de CV para su posible aplicación en construcción como estructuras de hormigón armado. Este trabajo pretende obtener nuevos resultados que complementen así la tesis doctoral de E. Carol Paredes *“Comportamiento de armaduras de acero inoxidable en morteros con cenizas volantes”* para así conseguir una mejor comprensión de los fenómenos analizados.

El interés por los morteros con gran cantidad de adición de CV reside en sus ventajas económicas y medioambientales mencionadas en el apartado 2.3. No hay información completa hasta el momento el proceso de carbonatación natural de morteros con fabricados con CEM IV y grandes contenidos de CV, que ya es un cemento muy económico, pero con un contenido bajo de clinker es su composición.

La carbonatación es un proceso inevitable en la atmósfera que puede afectar a las propiedades del material, por ello es trascendente su estudio en profundidad.

Para lograr este objetivo se han estudiado la evolución de morteros de CEM IV con 0, 25 y 50% de contenido en CV expuestos a la atmósfera de Leganés (Madrid) durante 4 años. De esta manera, se ha podido evaluar las transformaciones químicas que implica el proceso de carbonatación y su evolución a lo largo del tiempo de exposición en diferentes zonas de las probetas.

Se han realizado análisis termogravimétricos para determinar la cantidad de portlandita, geles C-S-H y carbonato de calcio en cada una de las muestras. Por otro lado, se han realizado análisis de difracción de rayos X para analizar las distintas fases presentes y así corroborar los resultados obtenidos previamente mediante termogravimetría. Por último, se han realizado micrografías con el microscopio electrónico de barrido para analizar la microestructura de las distintas muestras, además se han analizado ciertas fases por espectroscopía diferencial de barrido.

CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se definirán los materiales utilizados y las condiciones de exposición además de los ensayos realizados para determinar la progresión de la carbonatación de las muestras.

5.1 Materiales empleados y condiciones de exposición

Para realizar este trabajo se han utilizado probetas de CEM IV/B (P-V) 32.5N con un contenido en CV de 0, 25 y 50 % y una relación agua/material cementante (a/c) de 0,6. Tanto el cemento como las CV han sido suministrado por Cementos Portland Valderribas SA (Madrid, España). La arena utilizada está estandarizada, se trata de CEN_NORMASAND (de acuerdo con la norma UNE-EN 196-1:2005 [17]). La composición química de estos componentes obtenida por fluorescencia de rayos X (XRF) se encuentra en la Tabla 5.

Las probetas se fabricaron de forma cilíndrica con un diámetro de 75 mm y una altura de 65 mm. Estas muestras han sido expuestas a la intemperie en Leganés (Madrid), en el tejado de la Escuela Politécnica de la Universidad Carlos III de Madrid en una zona sin sombra. La exposición ha sido de 4 años comenzando en octubre de 2011.

Esta zona es de clima continental mediterráneo en el que los veranos son cálidos y secos y los inviernos con temperaturas moderadas y lluvia intermitente. A continuación se exponen los valores de temperatura media y humedad relativa (Figura 9) desde octubre del año 2011 hasta octubre del 2015 en recogidos en la estación meteorológica de Leganés [18].

Tras el tiempo de exposición las muestras han sido almacenadas dentro de desecadores, en fragmentos irregulares de tamaños entre 1 y 3 cm, para evitar la absorción de agua y así frenar el proceso de carbonatación y cualquier otra posible reacción química. Se han escogido fragmentos del centro de la probeta y de la superficie para su posterior análisis.

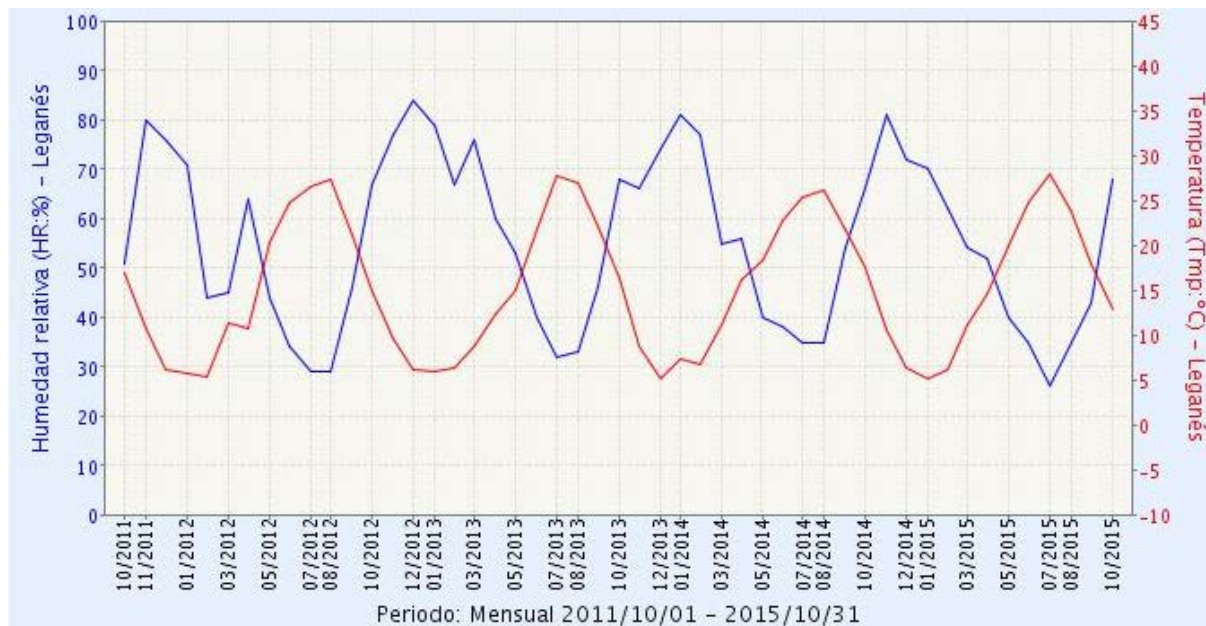


Figura 9: Temperaturas y humedad relativa: Leganés Oct 2011- Oct 2015

5.2 Ensayos realizados

Para obtener la información sobre la resistencia a carbonatación se han realizado los siguientes ensayos.

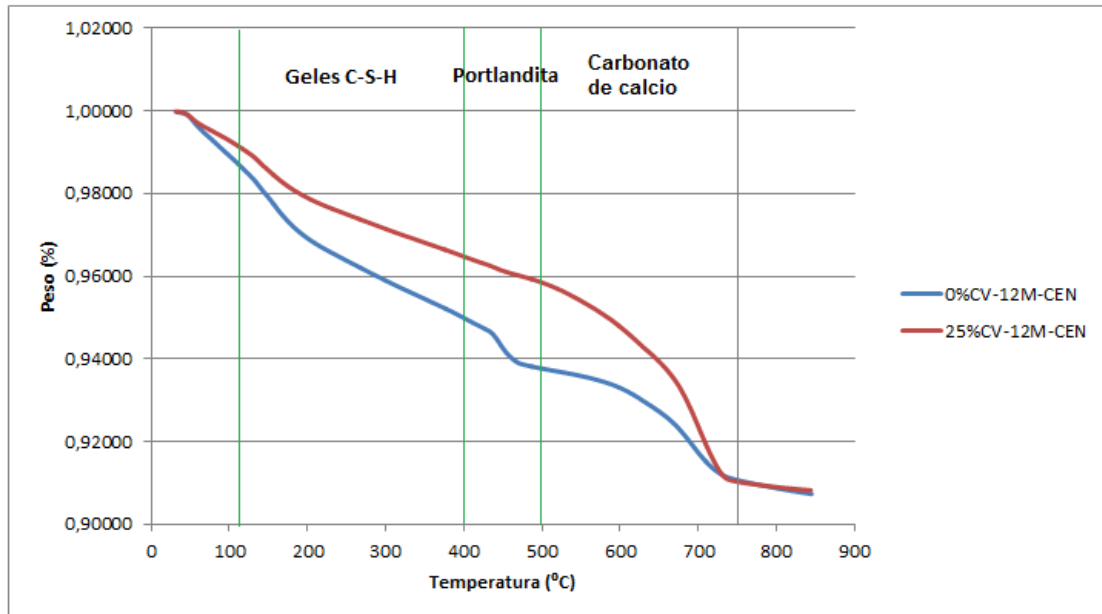
5.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Esta técnica es utilizada para evaluar la pérdida de masa durante el calentamiento o enfriamiento de una muestra. En este caso hemos realizado una velocidad de calentamiento a 10 °C /min desde 50 °C a 800 °C en una atmósfera de N₂. El equipo utilizado ha sido un Pyris 1 TGA de la marca Perkin Elmer.

Se han realizado ensayos de las muestras de 0, 25 y 50% de contenido en CV con tiempos de exposición de 0, 12, 18, 24, 36 y 48 meses y se han tomado muestras de centro y superficie de la probeta en todos los casos. Las muestras tomadas han sido de 35±5 mg.

Una variación en la masa de la muestra a una determinada temperatura se reconoce como la presencia de un determinado componente y la variación en esta masa como la cantidad de este en la muestra. De esta manera se han recogido los datos de cantidad de C-S-H, portlandita y carbonatos (Figura 10).

A)



B)

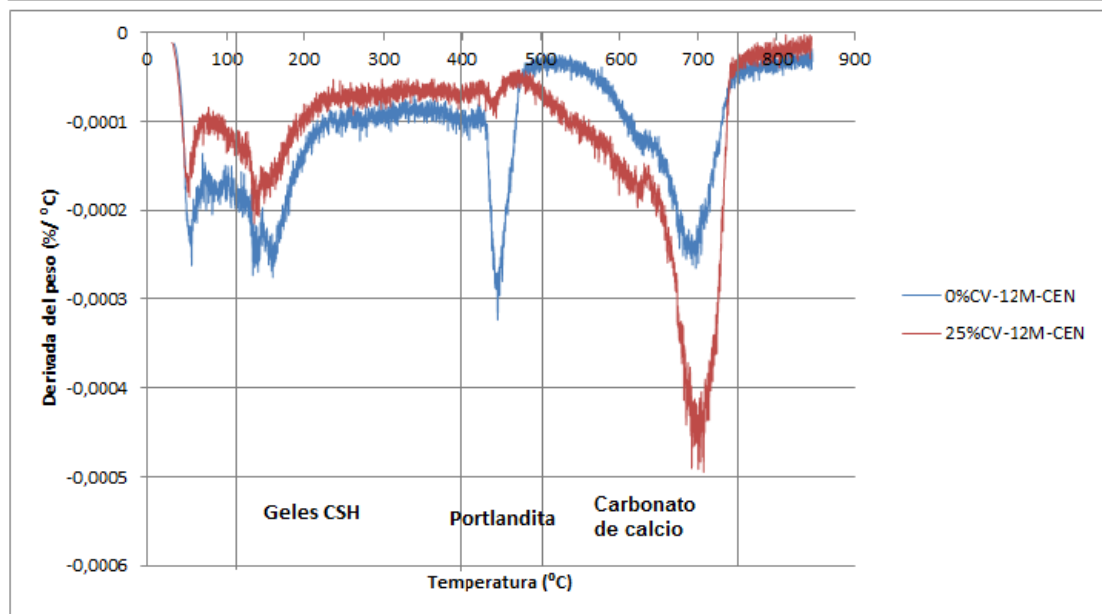
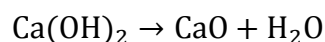


Figura 10: Ejemplos de curvas termogravimétricas (A) y de su derivada (B) para CEM IV con 12 meses de exposición con 0 y 25 % de CV

- Entre 110 °C y 400 °C el agua combinada con los productos de hidratación (principalmente lo geles C-S-H) se pierde. El porcentaje de H₂O perdida está relacionada con la cantidad del C-S-H de la muestra analizada, aunque no es posible calcular con exactitud los moles de este compuesto presentes, pues la cantidad de agua de un gel C-S-H puede tener una cierta variabilidad.
- Entre 400 °C y 500 °C la portlandita se descompone en óxido de calcio (sólido) y vapor de agua (Reacción 5). Esta pérdida de masa revela en la derivada de la curva

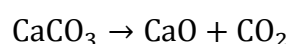


termogravimétrica (DTA) un pico identificable del que se puede obtener el intervalo de temperaturas. Por ello si se conoce la pérdida de masa debida al vapor de agua se podrá calcular la cantidad de portlandita que contiene la muestra.



Reacción 5

- Entre los 500 °C y los 800 °C el carbonato de calcio se descompone en CO₂ y óxido de calcio (Reacción 6). Al igual que en el caso de la portlandita, se puede observar un pico en la DTA a partir de la cual se puede establecer el intervalo de pérdida de CO₂ y así determinar la cantidad de carbonato de calcio.



Reacción 6

5.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para identificar las distintas fases presentes en los morteros y las CV se ha utilizado la técnica de DRX. El difractómetro utilizado se trata del X'Pert de la marca Philips con el software Spert Data Collector para la identificación de los distintos componentes. La radiación que se ha empleado es la de la línea K α del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Los ensayos se han realizado siempre sobre muestras en polvo y de dos maneras distintas:

- Para un ángulo de 2θ entre 5 y 65°: El paso utilizado ha sido de 0,02°, el tiempo de paso de 4 s y una velocidad de 0,01°/s.
- Para un ángulo de 2θ entre 20 y 35°: El paso utilizado ha sido de 0,02°, el tiempo de paso de 16 s y una velocidad de 0,04°/s.

El primer tipo de ensayo ha permitido obtener información general sobre los diferentes compuestos cristalinos presentes en las muestras analizadas. El segundo se ha realizado para obtener difractogramas más precisos y con menos ruido de la zona concreta donde mejor se visualizaban los picos relacionados con las CV.

En ambos casos la tensión fijada ha sido de 40 kV y la intensidad de 40 mA. Mediante esta técnica se han analizado muestras con los tres porcentajes distintos de CV con tiempos de exposición de 0, 12 y 48 meses en la zona central de la probeta y de 12 meses para la zona superficial.



5.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para realizar un análisis microestructural de los morteros se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido (MEB). Para llevar a cabo las micrografías se ha utilizado un microscopio electrónico modelo Philips XL-30, se ha empleado un detector de electrones retrodispersados (BSE). Además, con el analizador de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al MEB, se pudo identificar la composición química semicuantitativa de las diferentes fases presentes en los morteros. Los análisis se efectuaron con un voltaje de 15 kV.

La preparación previa de las muestras para su observación se realizó mediante un corte transversal de los fragmentos de mortero con una cortadora de precisión y una posterior limpieza en un baño ultrasónico con etanol. Luego fueron secadas y almacenadas en un desecador durante 3 días.

CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se expondrán los resultados relevantes obtenidos sobre la carbonatación del CEM IV con las distintas concentraciones de CV y la evaluación de como ocurre este proceso de forma natural en la atmósfera.

Para ello se obtendrán las cantidades de portlandita, carbonato de calcio y geles C-S-H a partir de los análisis de ATG. Por otro lado se realizará un estudio de las fases existentes mediante los ensayos de DRX y se observará la microestructura mediante las micrografías del MEB.

6.1 Resultados: Análisis termogravimétrico

Como se ha comentado en el capítulo V en las curvas obtenidas a partir de los ensayos de ATG se pueden apreciar tres zonas correspondientes a la pérdida de agua absorbida por los geles C-S-H, la pérdida de agua debida a la descomposición de la portlandita (Reacción 5) y a la pérdida de CO_2 debida a la descomposición del carbonato de calcio (Reacción 6). Se evaluará la progresión de la cantidad de estos compuestos a lo largo de los 48 meses de exposición.

En las Figuras 11 y 12 se pueden observar ejemplos de curvas termogravimétricas y sus derivadas (DTA) para CEM IV con 25% CV y distintos tiempos de exposición tomadas en el centro de la probeta. En la Figura 11 se puede observar como no existe cambio de pendiente en la muestra de 48 meses entre 400 y 500 °C debido a la desaparición total de la portlandita. También se aprecia como la pérdida de masa entre 500 y 850 °C es mayor según se aumenta el tiempo de exposición debido la formación de carbonato de calcio.

En la Figura 12 se muestra la derivada de las curvas representadas en la Figura 11. En ellas podemos observar como la ausencia de diferencia de pendiente entre 400 y 500 °C en la curva correspondiente a los 48 meses de exposición se traduce en la ausencia de un pico identificable con la pérdida de masa debida a la descomposición de la portlandita. Además se puede apreciar como según aumenta el grado de carbonatación, se produce un aumento en la velocidad de descomposición del carbonato de calcio. También se puede observar como al aumentar la cantidad de una fase, ya sea portlandita o carbonato de calcio, la temperatura de descomposición aumenta. Este fenómeno ha sido observado también por otros autores [19].

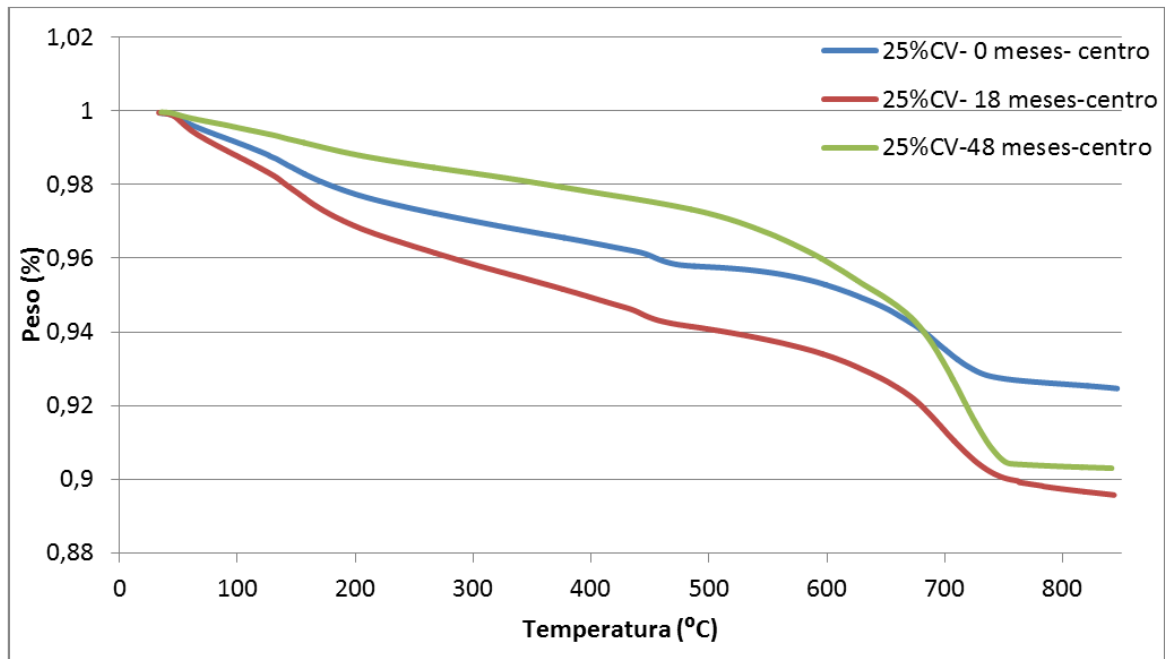


Figura 11: Ejemplos de curvas termogravimétricas para CEM IV con 25% CV y diferentes tiempos de exposición en el centro

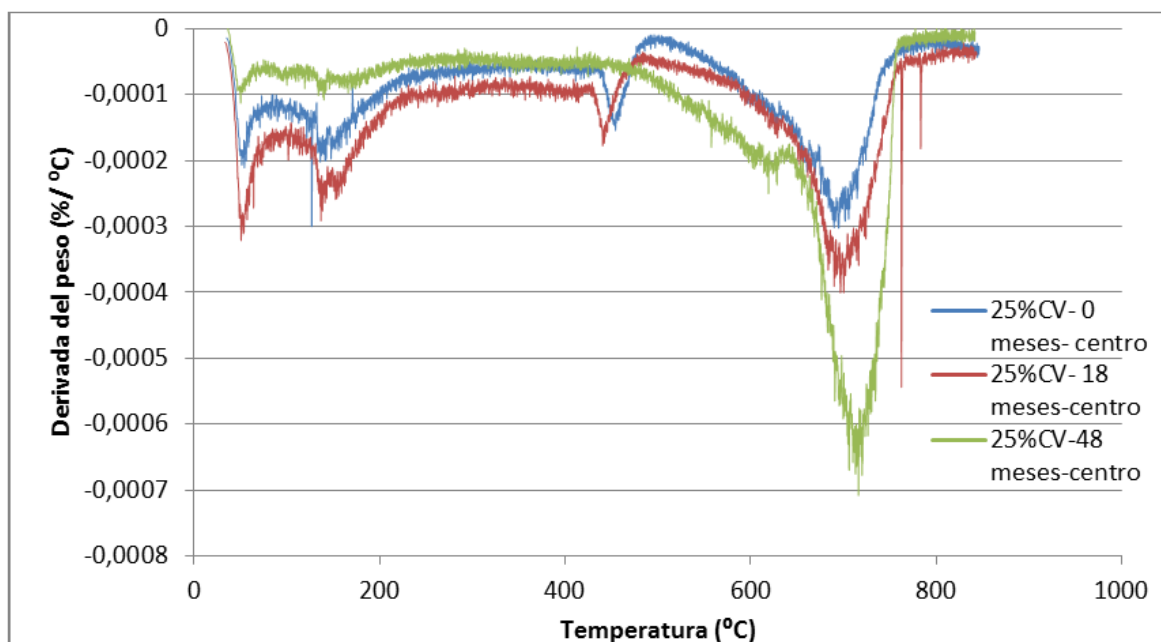


Figura 12: Ejemplos de derivadas de las curvas termogravimétricas (DTA) para CEM IV con 25% CV y diferentes tiempos de exposición en el centro

Por otro lado se puede distinguir, en las DTA, como entre 500 y 850 °C la curva se divide en dos partes: una primera desde 500 °C hasta aproximadamente 650 °C y una segunda desde 650 °C hasta 800 °C. Esto es debido a que en la primera zona se corresponde con la descomposición del carbonato de calcio proveniente de la carbonatación de los geles C-S-H y la segunda del resultante de la carbonatación de la portlandita [19]. Es apreciable

como según aumenta el grado de carbonatación del mortero, la zona debida a la carbonatación de los geles C-S-H aumenta. Esto puede ser el resultado de que la carbonatación de los geles C-S-H ocurre en un tiempo posterior al de la carbonatación de la portlandita.

6.1.1 Evolución de la cantidad de portlandita

Para observar cómo evoluciona la portlandita se ha contabilizado el porcentaje de pérdida de masa correspondiente a la zona del pico de la curva DTA entre 400 y 500 °C (Δm_p (%)). Dado que por cada mol de portlandita se pierde un mol de agua (Reacción 5), para realizar el cálculo de los moles de portlandita, se debe dividir esta cantidad por la masa molecular del agua. De esta manera se ha calculado la cantidad de moles de portlandita (P) por cada 100 g de mortero mediante la Ecuación 2.

$$\text{Moles P}/100\text{g} = \Delta m_p(\%) / M_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_p(\%) / 18,02(\text{g/mol}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Los resultados de los moles de portlandita por cada 100 g de mortero de CEM IV con los distintos contenidos de CV se muestran en la Figura 13.

En los morteros con mayor cantidad de CV la cantidad de portlandita inicial es menor debido a que existe menor cantidad de cemento puro (

Tabla 4) y la cantidad de portlandita máxima que se puede generar por hidratación del clinker es menor (Reacciones 1 y 2).

Se puede observar como la cantidad de portlandita en el centro siempre es mayor que en la superficie, ya que el mecanismo implicado en los procesos de fraguado provoca que en la superficie de las probetas la porosidad sea inevitablemente mayor [9]. El proceso de carbonatación transcurre entonces con mayor rapidez en la superficie, ya que el CO_2 difunde en mayor medida, debido a la mayor porosidad existente en la superficie por efecto del mecanismo de fraguado.

Para las tres composiciones de mortero estudiadas, no hay portlandita restante en la superficie al final del tiempo de exposición, aunque esta desaparición es más rápida según el contenido en CV aumenta.

En el centro de las probetas del mortero, para el contenido de 0% de CV si que se detecta portlandita una vez terminado el tiempo de exposición. Sin embargo con un contenido de 25 y 50% de CV, la portlandita desaparece a los 24 y 12 meses respectivamente.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos de profundidad de carbonatación mediante el análisis con fenolftaleína (apartado 3.1) se puede observar que la portlandita se vuelve indetectable mucho antes de lo que indican estos ensayos.

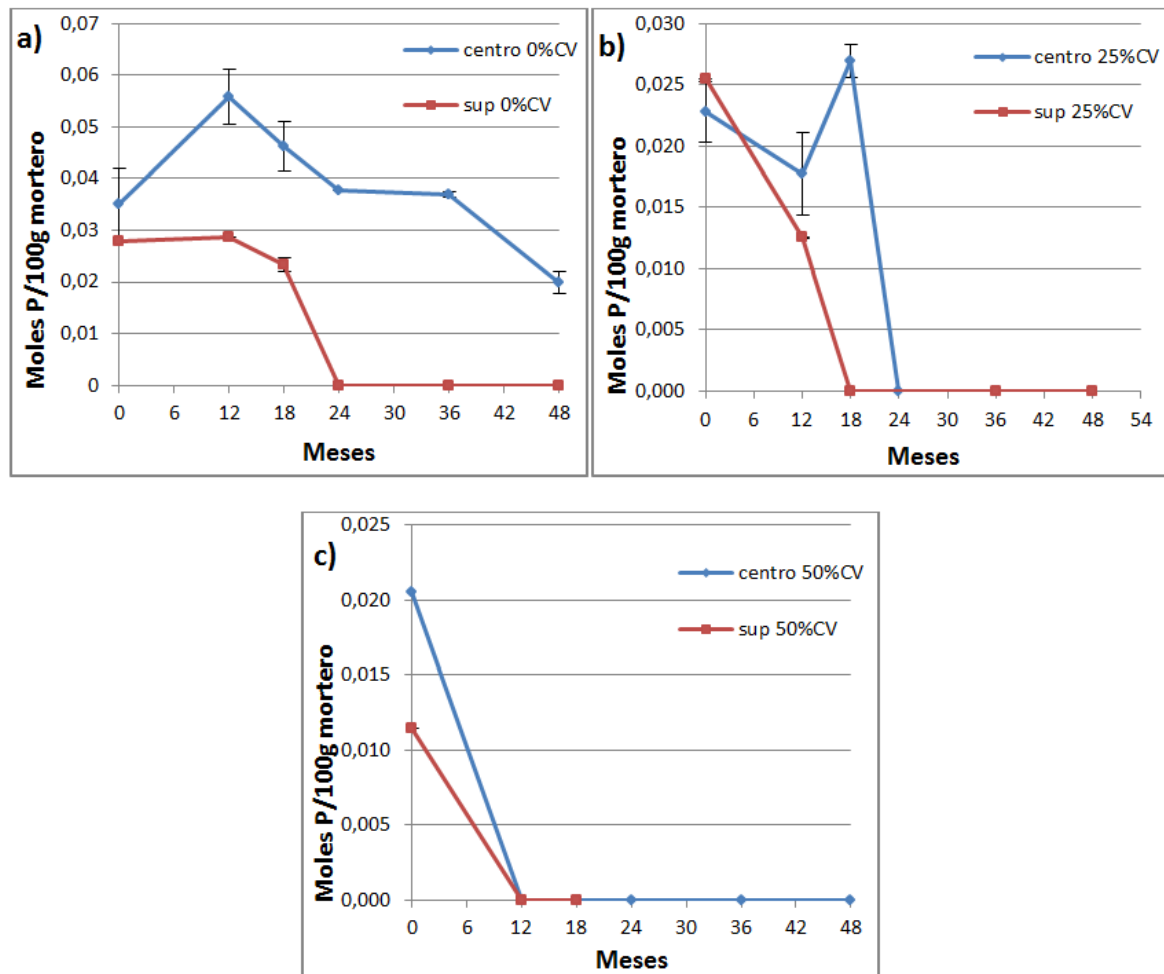


Figura 13: Moles P/100 g mortero para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie

Se puede observar un aumento en la cantidad de portlandita en el centro de los morteros con 0 y 25 % de CV en el primer año para 0% de CV y entre 12 y 18 meses para el mortero con contenido de 25% de CV. Esto es debido a que la hidratación del mortero no ha concluido, por lo que continúa creándose portlandita. Debido a que en los periodos de verano la humedad relativa no es lo suficientemente alta para continuar el proceso de hidratación (Figuras 5 y 9), el proceso de fraguado se inhibe durante esos periodos, y se reactiva cuando bajan las temperaturas y la humedad relativa de la atmósfera sube. En el caso de 25% CV observamos este aumento en el periodo entre 12 y 18 meses, ya que al aumentar la humedad relativa, la hidratación del mortero puede continuar.

6.1.2 Evolución de la cantidad de carbonato de calcio

Existen carbonatos en el mortero debido a la presencia de arena. Sin embargo, su cantidad tiende a aumentar con la exposición en la atmósfera debido a la reacción de la portlandita y el gel C-S-H con el CO₂.

La formación de cristales de carbonatos dentro de la estructura del mortero da lugar a cambios microestructurales en este. La carbonatación tiende a disminuir el volumen de nanoporos pero aumenta el de mesoporos y macroporos [20]. Dado que los poros grandes son los que más afectan al comportamiento mecánicos del mortero, una carbonatación intensiva puede terminar deteriorando la resistencia del mortero.

Para evaluar la progresión del carbonato de calcio se ha tomado el pico de la curva DTA en el intervalo de temperaturas entre 500 y 800 °C y contabilizado el porcentaje de pérdida de masa de CO₂. Al igual que con la portlandita, por cada mol de carbonato de calcio existente en el mortero se pierde un mol de CO₂, por lo tanto para realizar el cálculo de la cantidad de carbonato de calcio (C) por cada 100 g de mortero recurrimos a la Ecuación 3, donde Δm_C(%) es la pérdida de masa entre 500 y 800 °C.

$$\text{Moles C}/_{100\text{g}} = \frac{\Delta m_C(\%)}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{\Delta m_C(\%)}{44,01(\text{g/mol})} \quad \text{Ecuación 3}$$

La cantidad de moles de carbonato de calcio por cada 100 g de mortero en cada periodo de tiempo de exposición se muestra en la Figura 14.

Como se puede observar la cantidad de carbonato de calcio aumenta a lo largo del tiempo debido a la carbonatación de la portlandita y de los geles C-S-H. La cantidad de carbonato de calcio es inversamente proporcional a la cantidad de portlandita, por ello se forman mayores cantidades de carbonatos en la superficie de las probetas que en el centro, ya que en la superficie, debido a su mayor porosidad y cercanía a la atmósfera, el CO₂ difunde con mayor rapidez.

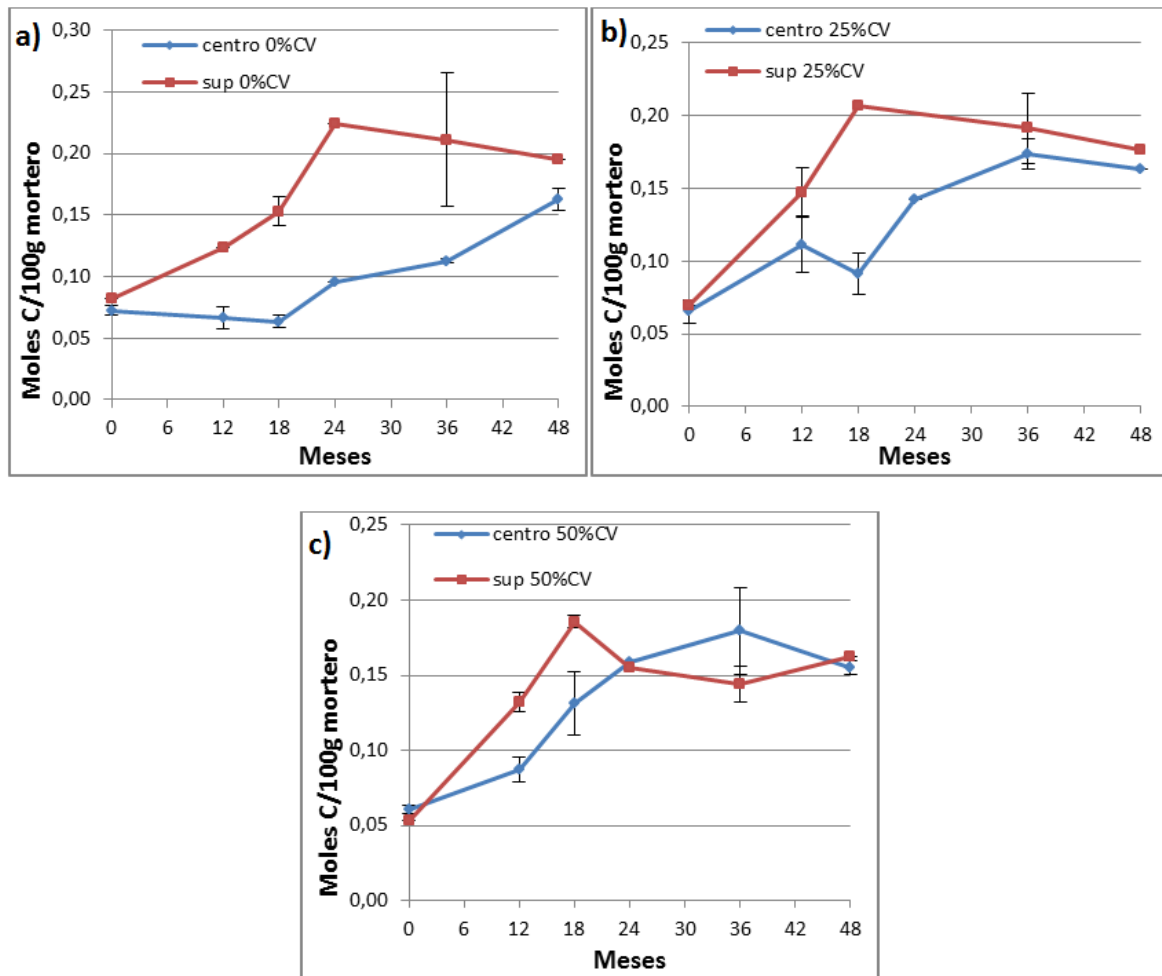


Figura 14: Moles C/100g mortero para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie

Se puede observar como en la superficie de todas las muestras, a partir de los 24 meses en el caso de 0% CV y de 18 meses en los casos de 25 y 50% CV, existe un descenso en la cantidad de carbonatos en la superficie. Esto se debe a un proceso de lixiviación debido a la porosidad superficial y a las precipitaciones. Por este motivo en el caso de 50% CV podemos encontrar mayor cantidad de carbonato de calcio en el centro que en la superficie.

Se observa como existe una cantidad máxima de material carbonatable en el mortero que establece el valor máximo observado en la superficie de las muestras. Este valor es mayor cuanto menor es el contenido en CV debido a que existe una menor cantidad de clinker que pueda proporcionar portlandita o gel C-S-H que al reaccionar con el CO_2 de lugar al carbonato de calcio.

6.1.3 Evolución de la cantidad de los geles C-S-H

El gel C-S-H es el responsable de las propiedades estructurales del mortero y por ello su formación en cantidad suficiente resulta clave para determinar las propiedades del material.

Como se ha expuesto previamente en el capítulo V, el intervalo para evaluar la pérdida de masa de los geles C-S-H no se ha calculado de la misma manera que con la portlandita y el carbonato de calcio, ya que el pico de la curva DTA no siempre es perfectamente identificable. Por ello se ha tomado un intervalo de temperaturas entre 110 y 400 °C. Aunque el gel C-S-H se descompone entre los 110 y los 1000 °C, entre los 110 y los 400 °C es donde la parte más significativa de este proceso ocurre [21].

Los resultados de la Figura 15 corresponden al porcentaje de agua que pierden las muestras estudiadas entre 110 y 400 °C como resultado de la descomposición del gel C-S-H.

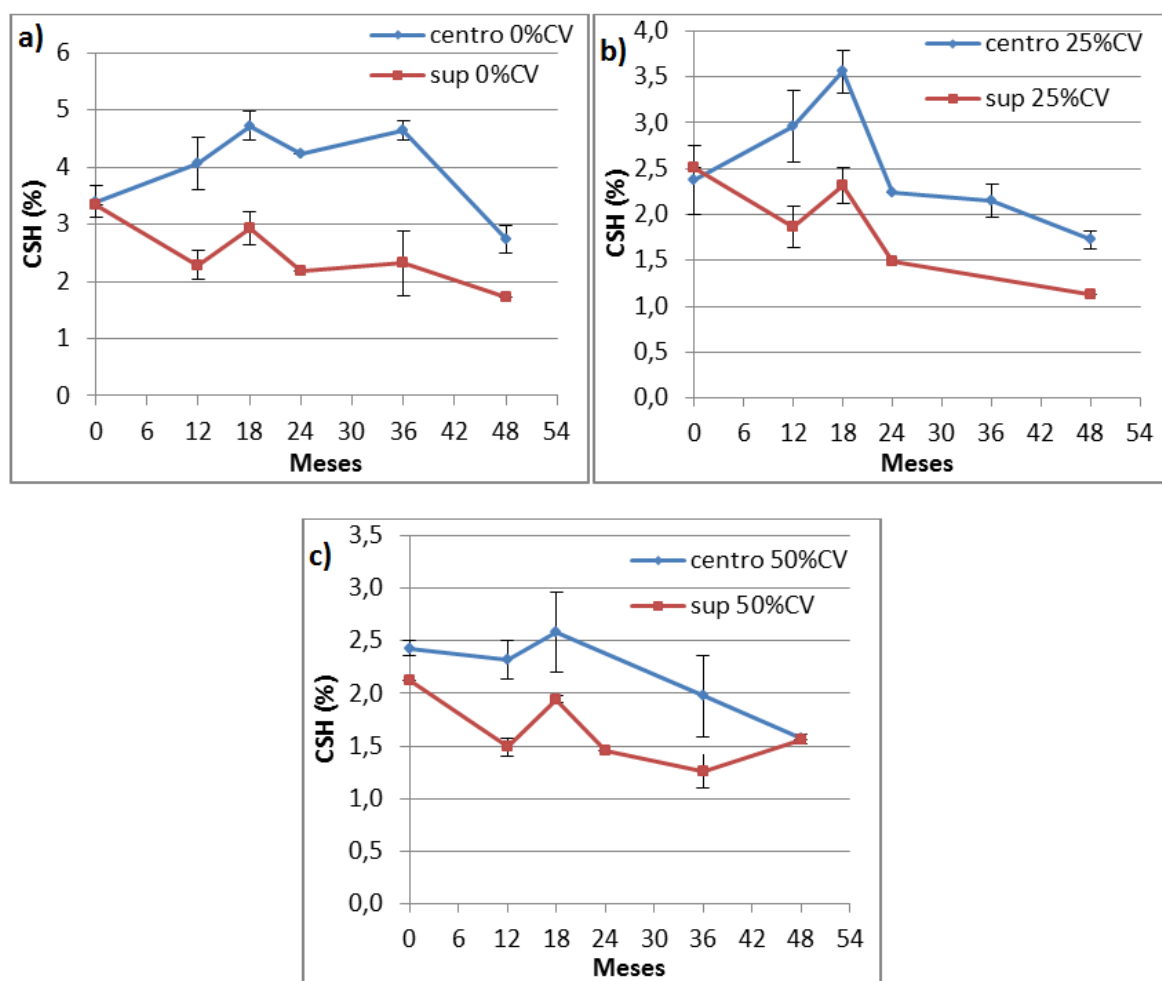
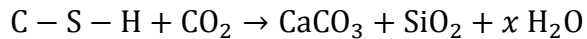


Figura 15: C-S-H (%) para: a) CEM IV con 0% CV en centro y superficie; b) CEM IV con 25% CV en centro y superficie; c) CEM IV con 50% CV en centro y superficie

El comportamiento de los geles C-S-H difiere en cierta medida con el de la portlandita, estos se forman tanto por hidratación del clinker (Reacciones 1 y 2) del cemento como por la reacción puzolánica (Reacción 3), y desaparece por reacción con el CO₂ de la atmósfera (Reacción 7).



Reacción 7

Se puede observar como en el centro de las probetas la cantidad de C-S-H aumenta durante los primeros 18 meses. Esto es debido a que durante los primeros meses de exposición la hidratación del mortero no ha concluido, lo que revela que en atmósferas como las de Leganés el fraguado de morteros con tan alto contenido de elementos puzolánicos es un proceso discontinuo que se desarrolla únicamente en las estaciones más húmedas debido a la necesidad de agua para las reacciones de hidratación del clinker (Reacciones 1 y 2) y puzolánicas (Reacción 3). Por lo tanto pese a que en las estaciones de otoño o invierno el proceso de carbonatación está favorecido (Figura 5), este se ve enmascarado por la formación de nuevo gel C-S-H, por lo que la desaparición de este es más fácilmente detectable en las estaciones secas.

En la superficie de las probetas, la cantidad de gel C-S-H disminuye durante los 12 primeros meses para más tarde aumentar entre 12 y 18 meses. Esto indica que la reacción de carbonatación del gel C-S-H es más rápida en la superficie debido a la mayor difusión de CO₂.

A partir de los 18 meses, prácticamente se ha formado todo el C-S-H debido a la hidratación del mortero y la cantidad de gel C-S-H disminuye. La desaparición de ambos compuestos implica el aumento de la cantidad de carbonato de calcio (Reacciones 4 y 7) [22].

En todos los casos hay gel C-S-H restante tras los 4 años de exposición, sin embargo en el caso de la portlandita, esta desaparecía a tiempos de exposición relativamente bajos. Ya que son procesos paralelos es posible que no todo el gel C-S-H se pueda considerar material carbonatable.

6.2 Resultados: Difracción de rayos X

Para analizar las distintas fases de los morteros y así corroborar los resultados obtenidos mediante los ensayos de ATG se ha realizado un estudio de DRX.

Para la identificación de picos se han utilizado las fichas ICDD (Tabla 7) atendiendo a los posibles componentes que pudieran hallarse en los morteros y las CV.

Tabla 7: Compuestos y fichas ICDD utilizadas para el análisis de DRX

Letra asignada	Compuesto	ICDD
Q	Cuarzo	01-083-2466
C	Carbonato de calcio	01-085-1108
P	Portlandita	01-076-0570
M	Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	00-006-0259
S	Silicato de calcio (Ca_3SiO_5)	01-083-1761

En primer lugar se ha realizado un análisis de los morteros de CEM IV sin contenido adicional de CV. Los resultados de estos se muestran en la Figura 16. En esta se puede observar como, según aumenta el tiempo de exposición, en el centro la portlandita disminuye llegando hasta a no ser identificable en algunas ocasiones y el carbonato de calcio aumenta considerablemente.

Realizando una comparación entre los resultados obtenidos para el centro y la superficie en 12 meses de exposición podemos observar como en la superficie los picos de portlandita no son identificables y los de carbonatos son mucho mayores que en las muestras del interior. Esto es coherente con los resultados obtenidos mediante ATG (Figuras 13 y 14) en las que se observan las mismas diferencias entre las cantidades de portlandita y carbonato de calcio entre el centro y la superficie.

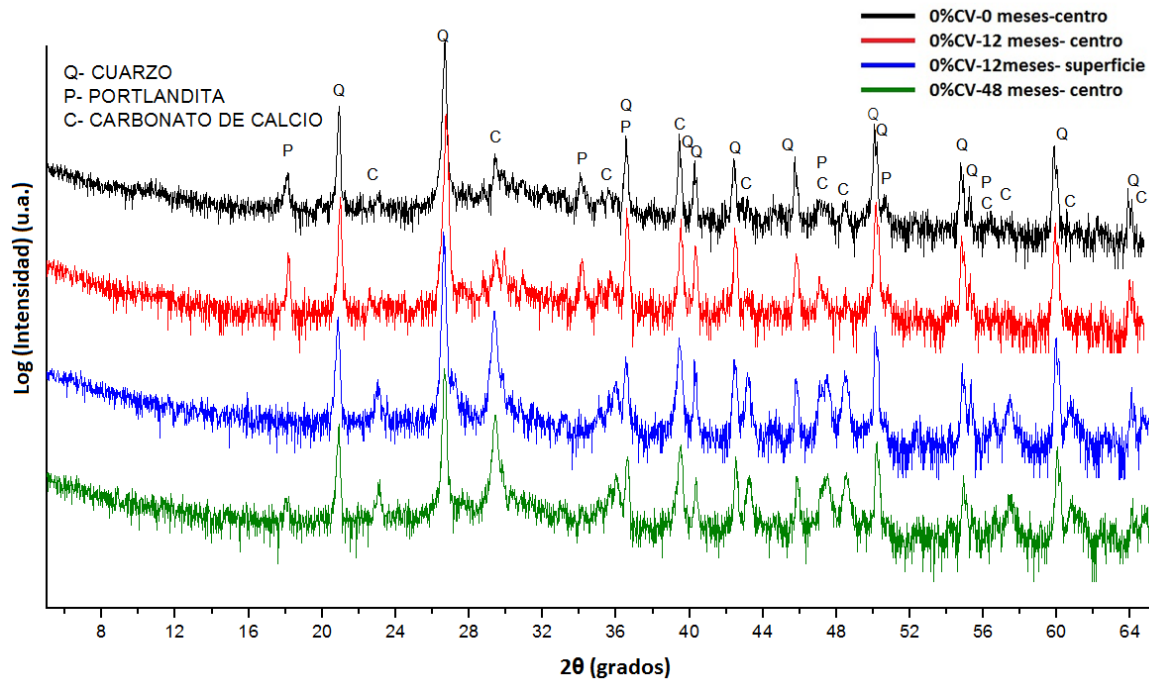


Figura 16: Análisis de DRX para morteros con 0% CV

Para realizar el análisis de DRX de los morteros con 25 y 50 % de CV en primer lugar se ha realizado un análisis de las CV para identificar las fases cristalinas presentes en estas. El resultado de este análisis se muestra en la Figura 17. En ella se puede observar como además del cuarzo y el carbonato de calcio encontramos mullita y silicato de calcio, fases que no se observan en los difractogramas de CEM IV sin adiciones de CV.

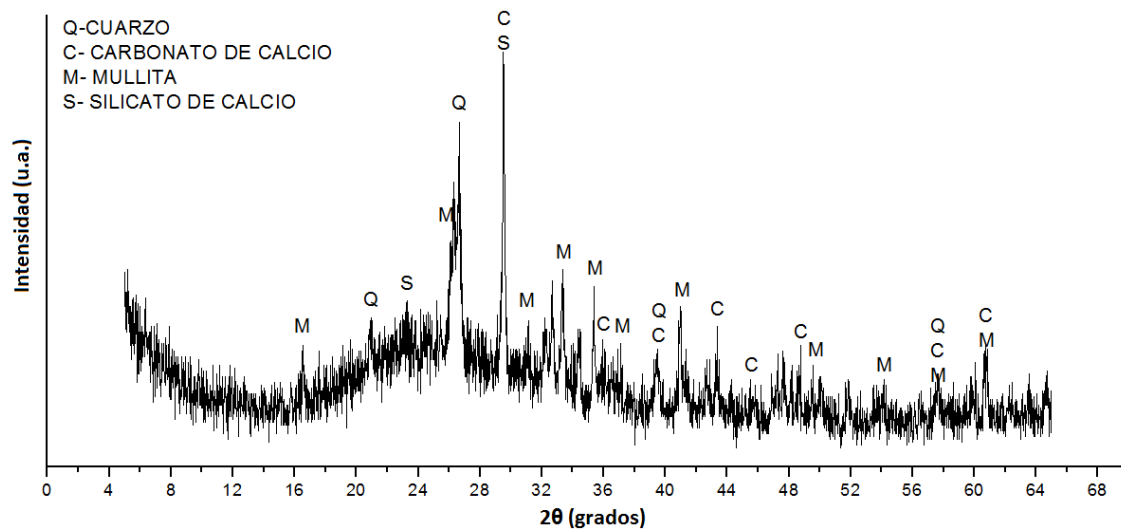


Figura 17: Análisis de DRX de las CV

Una vez conocidas las fases presentes en las CV se ha realizado un estudio de los morteros con 25 y 50% de CV. Estos resultados se muestran en las Figuras 18 y 19. En

ellos se puede observar como la disminución de la portlandita es mucho más rápida que en los morteros sin CV y el aumento de carbonato de calcio es mayor.

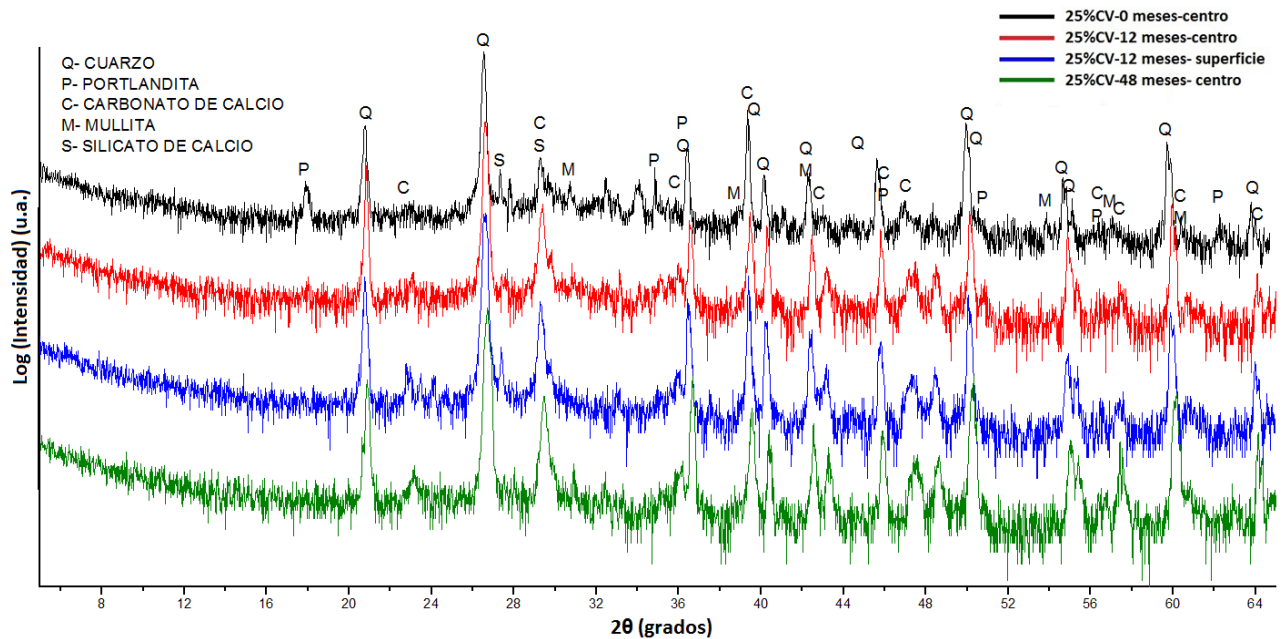


Figura 18: Análisis de DRX para morteros con 25% CV

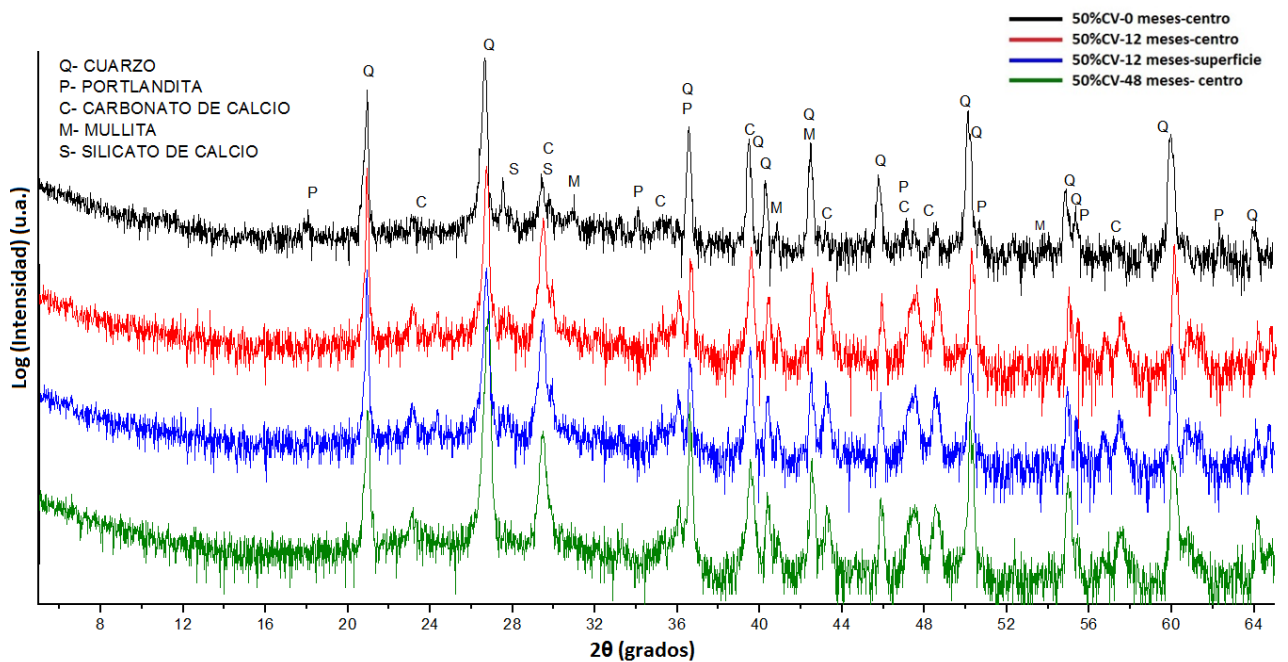


Figura 19: Análisis de DRX para morteros con 50% CV

Ya que las CV contienen tanto carbonato de calcio como cuarzo en picos solapados junto con los de mullita y silicato de calcio es posible identificar los picos de estas fases, pero no ha sido posible determinar la evolución de las CV en el centro y en la superficie. Para ello se han realizado dos ensayos adicionales en el mortero con 50% CV con 12 meses de

exposición atmosférica en el centro y en la superficie, reduciendo el rango de ángulos de medida y utilización de una velocidad inferior para eliminar el ruido de fondo que encontrábamos para 2θ entre 20 y 35°. Los resultados de estas medidas se muestran en la Figura 20.

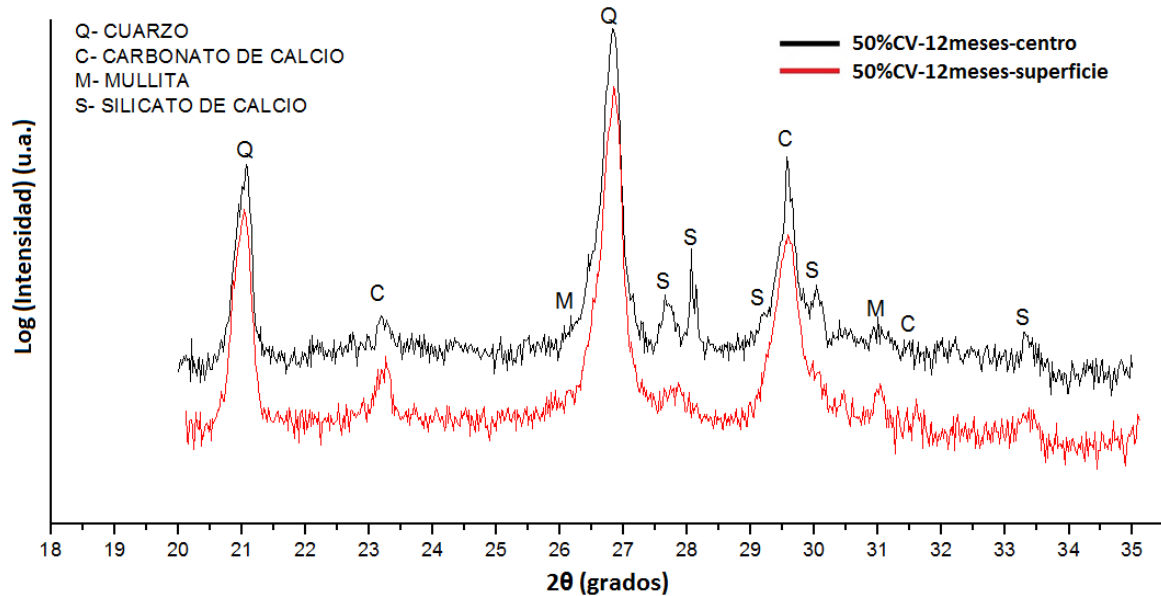


Figura 20: Análisis de DRX para morteros con 50% CV y 12 meses de exposición en el centro y la superficie

En la Figura 20 se puede observar como las fases de mullita y silicato de calcio pertenecientes a las CV se consumen en mayor medida en la superficie que en el centro como consecuencia de la reacción con la portlandita y el agua (Reacción 3), ya que la superficie es más porosa por lo que presenta una mayor capacidad de absorción de agua.

6.3 Resultados: Análisis microestructural mediante MEB

Para realizar el análisis microestructural se realizaron las micrografías con el MEB y también se realizó un análisis semicuantitativo por EDS de una partícula de CV y de su contorno. Las micrografías tomadas se muestran en las Figuras 21-25.

La Figura 21 se corresponde con el cemento sin adiciones y sin exposición a la atmósfera. En ella tan solo se aprecia una matriz de cemento y las partículas de cuarzo (señaladas en rojo) correspondiente a la arena ya que el proceso de carbonatación no ha comenzado.

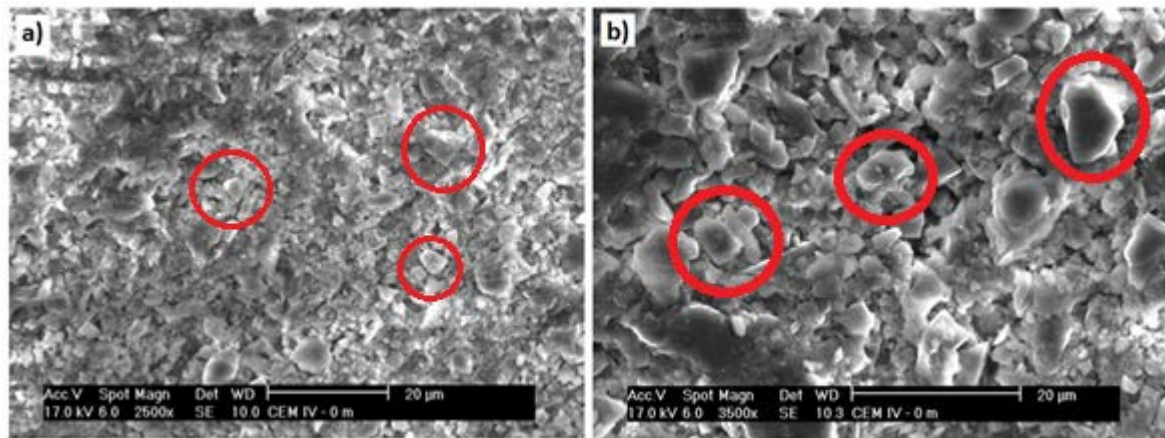


Figura 21: Micrografías de CEM IV con 0% CV y 0 meses de exposición

La Figura 22 pertenece al mortero sin adiciones pero con un periodo de exposición de 48 meses. En la Figura 22.b podemos observar como se encuentran partículas de carbonatos precipitados que en el mortero con 0 meses de exposición no se encontraban, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante ATG y DRX. Por otro lado en la Figura 22.a se puede apreciar una mayor densidad en el mortero comparándola con la Figura 21.a. Esto coincide con lo explicado en el apartado 3.4.

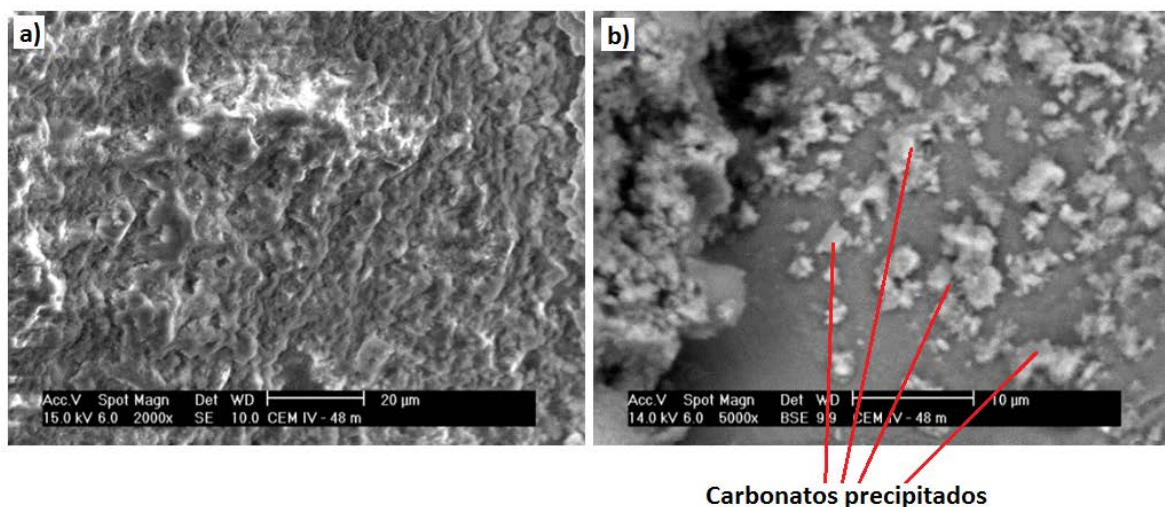


Figura 22: Micrografías de CEM IV con 0% CV y 48 meses de exposición

En la Figura 23, se puede observar el mortero con 50% CV y 0 meses de exposición. En ella se pueden identificar partículas de CV con su forma esférica característica señaladas en rojo. Esto confirma que gran parte de la reacción puzolánica no ha tenido todavía lugar cuando los morteros se exponen en la atmósfera y es coherente con la formación de gel C-S-H observada en los ATG (Figura 15).

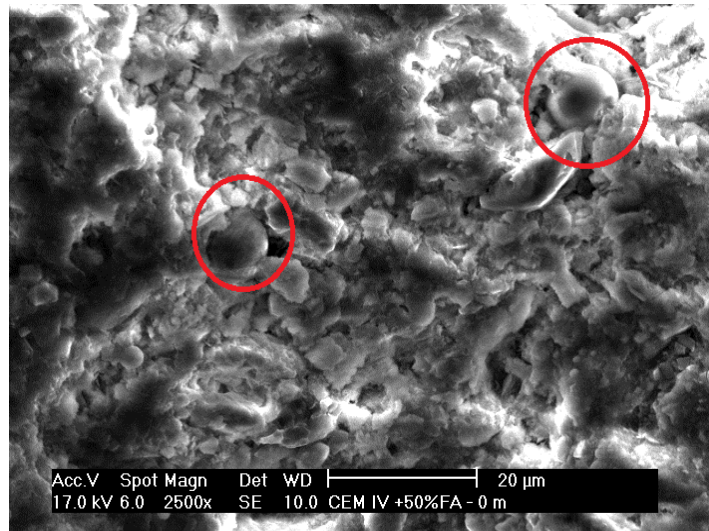


Figura 23: Micrografía de CEM IV con 50% CV y 0 meses de exposición

Se ha realizado un análisis por EDS de una partícula de CV y su alrededor para el mortero con 50% de CV y 48 meses de exposición (Figura 24). La CV está compuesta principalmente por silicio, aluminio y calcio lo que coincide con los resultados de DRX realizados previamente (Tabla 7, Figura 20).

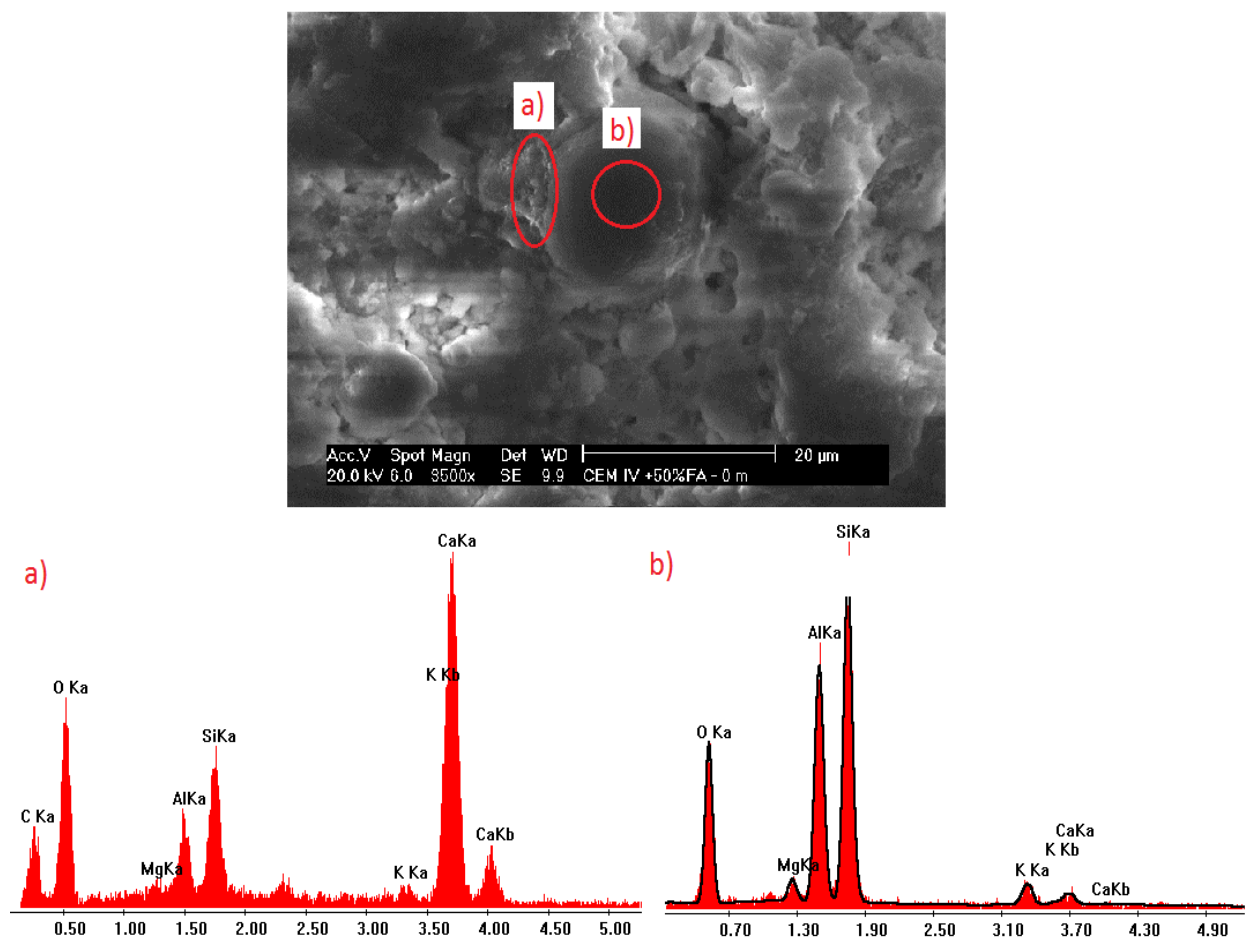


Figura 24: Micrografía y análisis por EDS de una partícula de CV y su alrededor

En la Figura 24 se observa como en la intercara entre la CV y el mortero se encuentra gran cantidad de calcio además de otros componentes, lo que se podría explicar como una zona con mayor contenido en carbonato de calcio. Esto es debido a que los cristales de carbonato de calcio tienden a precipitar en los poros o pequeñas grietas [9], y dado que las partículas de CV se consumen debido a la reacción con la portlandita y el agua (Figura 20, Reacción 3) se genera un espacio vacío donde pueden precipitar los carbonatos.

En la Figura 25, aparece una imagen correspondiente a un mortero fabricado con CEM IV con 50% de CV tras 48 meses de exposición. En la imagen podemos observar una partícula de CV con carbonatos precipitados en su superficie. Al igual que en la Figura 24, la zona donde aparecen preferentemente los carbonatos se trata de la cara entre la CV y el mortero. Además, se puede observar como en la zona exterior a la CV se encuentra un espacio vacío debido al agotamiento de la CV mencionado previamente.

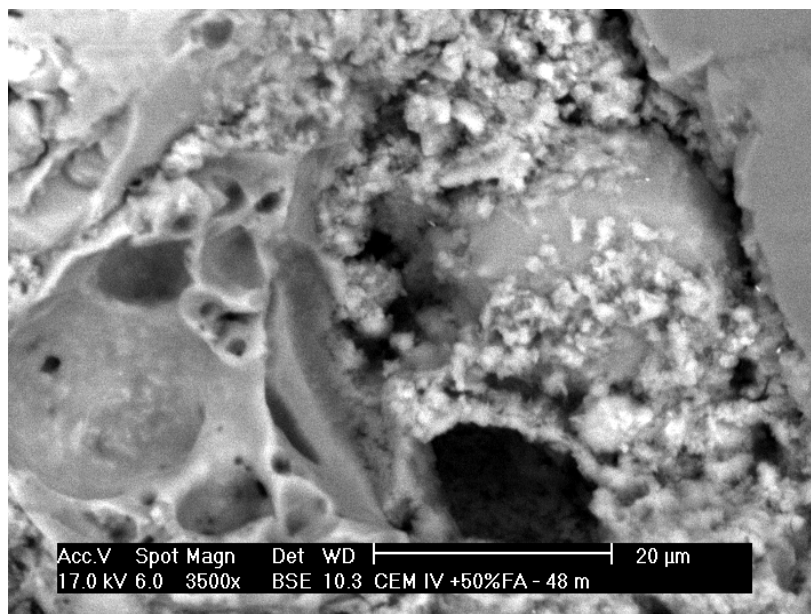


Figura 25: Micrografía de CEM IV con 50% CV y 48 meses de exposición

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de este trabajo nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

- La desaparición de portlandita en morteros con altas cantidades de CV y expuesto a la atmosfera tiene lugar de forma muy rápida, volviéndose indetectable en ensayos de ATG mucho antes de lo indica el avance del frente de carbonatación determinado a partir de ensayos de fenolftaleína.
- La carbonatación de los morteros con un 50% de CV es excesivamente rápida, la portlandita desaparece al cabo de un año de exposición.
- En los primeros meses de exposición, la hidratación del mortero no ha concluido, por lo que continúa creándose portlandita y geles C-S-H.
- Existe una cantidad máxima de material carbonatable en el mortero que establece el valor límite de carbonatos que se puede formar en cada material. En los ensayos realizados este valor se detecta claramente en la superficie de las probetas.
- En la superficie, durante el último periodo de exposición, tiene lugar un proceso de lixiviación que reduce la concentración de carbonatos.
- El fraguado de los morteros con altas cantidades de puzolanas es un proceso discontinuo que se prolonga durante años en atmósferas como las de Leganés. Debido a la demanda de agua para que se produzcan las reacciones de hidratación del clinker y puzolánica, estas reacciones progresan sólo durante las etapas más húmedas.
- Aunque la carbonatación es más intensa durante la época de otoño/invierno, durante el periodo estudiado, la desaparición de gel C-S-H por carbonatación tiene a ser más fácilmente detectable durante las estaciones secas, cuando este proceso no se ve enmascarado por la formación de nuevo gel C-S-H.
- La reactividad de las CV es mayor es en la superficie de los morteros que en su interior.
- Los cristales de carbonatos tienden a precipitar en la intercara entre las CV que no han reaccionado y el mortero fraguado.

CAPÍTULO VIII: LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

Este trabajo ha permitido obtener una serie de resultados acerca del proceso de carbonatación de morteros con distintas concentraciones de CV y está permitiendo la escritura del artículo: *“Carbonation and ageing in a Mediterranean continental climate of low-clicker, environmentally-friendly mortars”* escrito por E. Carol Paredes, Carmen M. Lorente, Asunción Bautista y Francisco Velasco que será próximamente enviado a la revista *Advances in Cement Research* para su publicación.

No obstante, es interesante, además, diseñar y verificar nuevas rutas de fabricación que puedan mejorar el comportamiento en servicio y la durabilidad de materiales de tan alto interés económico y ecológico como los estudiados en este trabajo. Posibles opciones a considerar para lograr este objetivo serían:

- Verificar el comportamiento de estos materiales en climas más húmedos, donde el proceso de fraguado estará previsiblemente más favorecido y la carbonatación, quizá, más inhibida.
- Reducir el mínimo el contenido de agua de los morteros, buscando aditivos que permitan su trabajabilidad en esas condiciones.
- Procesar las CV, optimizando su composición y/o morfología para favorecer la reacción puzolánica.
- Diseñar y verificar nuevos procesos de curado, con activación térmica por ejemplo, que permitan optimizar las propiedades de estos materiales.

CAPÍTULO IX: PRESUPUESTO

Para la realización de este trabajo se han realizado un total de 72 ensayos de ATG, con una duración de 1 h 20 min cada uno, 14 ensayos de DRX, en los que cada uno tenía una duración de 1 h 40 min y se ha utilizado en una ocasión el MEB para realizar las micrografías de las muestras y los análisis por EDS de las CV. En la Tabla 8 se encuentran el coste por hora de cada uno de estos ensayos. También se han contabilizado el número de horas empleadas por el alumno y la directora. El coste total del trabajo ha sido de 15.388,64€.

Tabla 8: Ensayos realizados, horas empleadas y costes de estas. Coste total del trabajo

	Nº ensayos	Duración (h)	Coste (€/h)	Total
ATG	72	1,33	99,81	15.388,64 €
DRX	14	1,66	11,74	
MEB	1	1	158	
Directora	-	20	45	
Alumno	-	300	15	

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] Shetty, M. (2005) *Concrete technology*. Ram Nagar, New Delhi: S. Chand. Capítulo 1, 1-8.
 - [2] López, F. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid. (2011). *Efecto de las cenizas volantes y del superplastificador en el proceso de fraguado del mortero autocompactante*. 10-22
 - [3] Paredes, C. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. (2016). *Comportamiento de armaduras de acero inoxidable en morteros con cenizas volantes*.
 - [4] UNE-EN 197-1:2011. *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*. AENOR, España (2011).
 - [5] EHE-08, Instrucción de hormigón estructural. *Real Decreto 1247/2008, del 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural*. Informe técnico: BOE 14167, España (2008).
 - [6] UNE-EN 934-2:2010+A1:2012. *Aditivos para hormigones morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos conformidad, marcado y etiquetado*. AENOR, España (2012).
 - [7] Meyer, C. (2009). The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*, 31, 601-605.
 - [8] Kim, T., Tae, S., Chae, C. (2016). Analysis of environmental impact for concrete using LCA by varying the recycling components, the compressive strength and the admixture material mixing. *Sustainability*, 8, 389.
 - [9] Bautista A., Paredes, C., Guzmán, S., Velasco, F. Influence of the Mediterranean continental climate on the carbonation and late-age shrinkage of mortars manufactured with CEM I and non-processed fly ashes. *Materials and Structures*.(Enviado).
 - [10] Reis, R., Malheiro, R., Camões, A., & Ribeiro, M. (2015;2014;). Carbonation resistance of high volume fly ash concrete. *Key Engineering Materials*, 634, 288-299.
 - [11] Kornboonraksa, T., Srisukphun, T. (2015). Influences of fly ash on concrete product's properties and environmental impact reduction. *Environmentasia*, 8, 75-85.

-
- [12] Kutchko, B. G., Kim, A. G. (2006). Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel*, 85, 2537-2544.
- [13] Burgos, D. M., Angulo, D. E., De Gutiérrez, R. M. (2012). Durabilidad de morteros adicionados con cenizas volantes de alto contenido de carbón. *Revista Latinoamericana De Metalurgia y Materiales*, 32, 61-70.
- [14] Makaratat, N., Jaturapitakkul, C., & Laosamathikul, T. (2010). Effects of calcium carbide Residue–Fly ash binder on mechanical properties of concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22, 1164-1170.
- [15] Bijen, J. (1996). Benefits of slag and fly ash. *Construction and Building Materials*, 10, 309-314.
- [16] Paredes, C., Lorente C. M., Bautista, A., Velasco, F. Carbonation and ageing in a Mediterranean continental climate of low-clicker, environmentally-friendly mortars. *Advances in Cement Research*. (En fase de preparación).
- [17] UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayos de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*. AENOR, España (2005).
- [18] Comunidad de Madrid. [www.madrid.org](http://gestion.madrid.org/azul_internet/html/web/InformAnalizadoresAccion.icm?ESTADO_MENU=2_1_2) [online] Available at: http://gestion.madrid.org/azul_internet/html/web/InformAnalizadoresAccion.icm?ESTADO_MENU=2_1_2 [Accessed 30 May 2016].
- [19] Villain, G., Thiery, M., & Platret, G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, 37, 1182-1192.
- [20] Pham, S. T., & Prince, W. (2014). Effects of carbonation on the microstructure of cement materials: Influence of measuring methods and of types of cement. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 8, 327-333.
- [21] Galan, I., Andrade, C., & Castellote, M. (2012). Thermogravimetric analysis for monitoring carbonation of cementitious materials: Uptake of CO₂ and deepening in C–S–H knowledge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 309-319.
- [22] Galan, I. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. (2011). Carbonatación del hormigón: *Combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH*.4-5.